This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Violette - Études sur la Sursaturation · 1867 ·

Digitized by Google

Chem 3808.67

HARVARD COLLEGE LIBRARY

BOUGHT FROM THE INCOME OF THE FUND
BEQUEATHED BY
PETER PAUL FRANCIS DEGRAND
(1787-1855)
OF BOSTON

FOR FRENCH WORKS AND PERIODICALS ON THE EXACT SCIENCES
AND ON CHEMISTRY, ASTRONOMY AND OTHER SCIENCES
APPLIED TO THE ARTS AND TO NAVIGATION

SCIENCE CENTER LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

ÉTUDES

SUR LA

SURSATURATION

PAR M. CHARLES VIOLLETTE,

Professeur adjoint de Chimie à la Faculté des Sciences de Lille.

Premier Mémoire.

ÉTUDE PARTICULIÈRE DE LA SURSATURATION DU SULFATE DE SOUDE

Deuxième Mémoire.

DE LA DISSÉMINATION DU SULFATE DE SOUDE DANS L'AIR DE LOCALITÉS DIVERSES.

Documents

POUR SERVIR A L'HISTOIRE DE LA SURSATURATION.

PARIS,
GAUTHIER-VILLARS, Imprimeur-Libraire,
Quai des Augustins, 55.

LILLE,
QUARRÉ, Libraire,
Grand'-Place.

1867

Digitized by Google

Chem 3808.67

HARVARD COLLEGE
JUN 8 1940
LIBRARY

Degrand fund

Digitized by Google

MÉMOIRE[1]

SUR LA

SURSATURATION

Par M. CHARLES VIOLLETTE,

Professeur adjoint de Chimie à la Faculté des Sciences de Lille.

PREMIER MÉMOIRE[2].

Étude particulière sur la Sursaturation du Sulfate de Soude.

CHAPITRE PREMIER.

HISTORIQUE DE L'ÉTAT ACTUEL DE LA SCIENCE SUR LA SURSATURATION DU SULFATE DE SOUDE.

On doit à Gay-Lussac les premières recherches scientifiques sur la sursaturation de certaines dissolutions salines, et en particulier sur celles du sulfate de soude [3]. Ces recherches, entreprises dans le but de déterminer l'influence de la pression de

[1] Présenté à l'Académie des Sciences dans sa séance du 24 avril 1865.

[2] Extrait des Mémoires de la Société Impériale des Sciences, de l'Agriculture et des Arts de Lille, année 1866, 3e série, 3e volume.

[3] *De l'influence de la pression de l'air sur la cristallisation des sels*, par GAY-LUSSAC. — *Mémoires de Physique et de Chimie de la Société d'Arcueil*, t. III, p. 180; octobre 1813. — *Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, t. LXXXVII, p. 225; 30 septembre 1813.

Digitized by Google

l'air sur la cristallisation des sels, conduisirent leur auteur à chercher l'explication du phénomène si curieux de la cristallisation subite de la dissolution sursaturée de sulfate de soude mise brusquement en contact avec l'air. Pour ce savant, la cause déterminante de la cristallisation réside dans l'absoption, si petite qu'elle soit, de l'air par la surface du liquide. L'air, en se dissolvant, précipiterait une partie du sulfate de soude, par la même cause qu'un sel en précipite un autre de sa dissolution, et le précipité formé ferait continuer la cristallisation, comme un cristal de sulfate de soude que l'on aurait introduit dans la liqueur. Toutefois, Gay-Lussac admet aussi une autre explication qu'il semble définitivement adopter, de préférence à la première, dans son Mémoire sur la dissolubilité des sels dans l'eau [1]. Il remarque que les dissolutions salines sursaturées ont les plus grands rapports avec l'eau restée liquide au-dessous de la température de zéro, et que, par suite, tout ce qu'on pourra dire de l'eau doit leur être appliqué. La cristallisation de certains sels, la solidification de l'eau refroidie au-dessous de zéro, seraient empêchées par une sorte d'inertie moléculaire que l'on parvient à vaincre par des causes qui paraissent étrangères à l'affinité chimique.

A partir de 1850, Henri Lœwel publia une série de Mémoires [2] fort importants sur le même sujet, dans lesquels sont consignés un grand nombre de faits nouveaux et des expériences ingénieuses. En nous bornant à ce qui concerne le sulfate de soude, nous voyons que ce chimiste a établi les principaux résultats suivants.

Une dissolution sursaturée de sulfate de soude peut fournir

1 *Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. II, p. 296.

2 Observations sur la sursaturation des dissolutions salines, par Henri Lœwel, *Annales de chimie et de physique*, 3e série : 1er mémoire, t. XXIX, p. 62, 1850 ; 2e mémoire, t. XXXIII, p. 334, 1851; 3e mémoire, t. XXXVII, p. 155, 1853; 4e mémoire, t. XLIII, p. 405, 1855 ; 5e mémoire, t. XLIX, p. 313, 1855 ; 6e mémoire, t. XLIX, p. 32, 1857.

Digitized by Google

des cristaux, mais ils contiennent 7 équivalents d'eau; la dissolution n'est donc sursaturée que pour le sulfate ordinaire.

Une température suffisamment basse, 8 ou 10 degrés au-dessous de zéro, peut faire cesser la sursaturation.

Des corps chauffés, solides ou liquides, polis ou en fragments, peuvent perdre la propriété de faire cristalliser le sulfate de soude, bien que ces corps soient redevenus depuis longtemps à la température ambiante lorsqu'on les plonge dans les solutions; il en est de même des corps lavés à l'eau.

L'air ordinaire peut devenir impropre à provoquer la cristallisation du sulfate de soude dans plusieurs circonstances, tout en conservant son état hygrométrique [1], et notamment s'il a circulé dans des tubes contenant du coton.

Lœwel n'essaye point d'expliquer les phénomènes qu'il a décrits, et il regarde la cristallisation brusque des solutions sursaturées comme « l'effet d'une de ces actions mystérieuses de contact, appelées *actions catalytiques* par Berzélius, et dont la science n'a pas jusqu'à présent donné d'explication satisfaisante. »

M. A. Lamy vérifia, par des expériences nouvelles, en 1851 [2], les résultats principaux énoncés par Lœwel, et montra en outre que la forme, l'épaisseur, la nature des vases, la quantité de dissolution qu'ils renferment, sont sans influence sur la cristallisation du sulfate de soude, en même temps qu'il réfuta la théorie de la solidification des dissolutions sursaturées donnée par MM. Gotzinski et Selmi.

Dans un Mémoire sur la filtration de l'air par rapport à la fermentation, à la putréfaction et à la cristallisation [3],

1 Contrairement à l'assertion de M. Gotzinski, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 12 mai 1851, et de M. de Selmi, *comptes rendus*, 23 juin 1851.

2 Lamy, Thèse de Physique présentée à la Faculté des Sciences de Paris, 29 novembre 1851.

3 *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Wœhler, Liebig, Kopp, t. CIX, p. 35; 1859.

Digitized by Google

M. Schröder fut conduit à étudier d'une manière toute spéciale les phénomènes de la sursaturation. Il constata d'abord que toutes les expériences faites avec les solutions sursaturées de sulfate de soude, de carbonate de soude, de sulfate de magnésie et d'alun, obtenues en chassant l'air par l'ébullition, réussissaient également lorsqu'on se servait de liqueurs refroidies lentement au contact de l'air filtré sur du coton. Les différents hydrates de ces sels et leurs modifications signalées par Lœwel se produisaient tout aussi bien en vases clos, privés d'air, qu'en présence de l'air filtré.

M. Schröder conclut de ses expériences que la seule règle générale que l'on puisse admettre en présence de résultats souvent opposés et contradictoires, c'est que les corps n'agissent sur les solutions sursaturées que s'ils ont eu pendant un certain temps le contact de l'air ordinaire, à l'exception toutefois du cristal de la substance qui se trouve dans la solution sursaturée [1].

Puis, comparant les phénomènes de cristallisation par l'air libre, par l'air chauffé ou par l'air filtré sur le coton, avec les phénomènes de putréfaction, il trouve entre eux une telle con-

[1] Du reste, pour mieux faire comprendre l'importance du travail de M. Schröder, je donnerai ici un extrait de son Mémoire.

Extrait du Mémoire de M. Schröder sur la filtration de l'air par rapport à la fermentation, à la putréfaction et à la cristallisation.

« § 23 — On sait que les solutions sursaturées, comme les corps surfondus, tels que le soufre, le phosphore, etc., ne cristallisent pas toujours immédiatement après le contact de l'air ordinaire, mais souvent après un temps plus ou moins long. On sait aussi que la cristallisation se fait beaucoup plus rapidement par le contact de certains corps solides exposés à l'air. Ces résultats semblent favorables à l'hypothèse qui explique la cristallisation des liqueurs sursaturées en admettant qu'elle est provoquée par de petits corps solides qui planent dans l'air, et l'on a effectivement attribué cette propriété aux poussières de l'air. J'ai fait un grand nombre d'essais, de manière à déterminer à quelle classe de corps appartient cette propriété, en projetant différentes substances dans des ballons contenant des dissolutions sursaturées isolées de l'air commun par un bouchon en coton. De l'air filtré est rentré dans les vases, et l'on sait que dans ces conditions la sursaturation persiste pendant longtemps, même après avoir agité et ouvert les vases : on a donc

Digitized by Google

cordance, de telles analogies, qu'il ne peut s'empêcher de les attribuer à une cause commune jusqu'ici entièrement inconnue. Appelant *action inductive* cette cause inconnue de la cristallisa-

là un procédé commode pour étudier l'influence de différents corps sur la sursaturation. Les cristaux les plus divers, les poudres amorphes, les acides et les bases, les oxydes et les suroxydes, un grand nombre de matières organiques hydrocarbonées, les matières protéiques, le pollen des fleurs, les spores des moisissures, des matières en voie de putréfaction furent essayées tour à tour, sans que j'aie pu reconnaître dans aucune de ces substances la propriété bien caractérisée de provoquer la cristallisation : c'était toujours une affaire de hasard si telle ou telle substance produisait ou non la cristallisation. La seule conclusion à déduire de ces expériences, c'est que les différentes substances susmentionnées n'exercent point d'action si leur surface n'a pas été exposée quelque temps à l'air, si elles ont été préalablement chauffées, ou si, après avoir séjourné dans l'eau, on les faisait sécher en vase clos, à l'exception toutefois du cristal de la substance dissoute dans la liqueur sursaturée : celui-ci peut être chauffé et même fondu à la surface, et malgré cela il détermine toujours la cristallisation.

» § 24. — Les faits que l'on vient de rapporter augmentent singulièrement la difficulté d'interpréter théoriquement ces phénomènes de sursaturation. D'une part, l'air ne peut provoquer la cristallisation que par de petits corpuscules solides qu'il tient en suspension ; d'autre part, tous les corps solides essayés (excepté le cristal primitif lui-même) ne font cristalliser la liqueur qu'autant qu'ils ont été pendant un certain temps en contact avec l'air. Évidemment on se meut là dans un cercle vicieux, à moins d'admettre que l'air n'apporte, à chacune des innombrables solutions sursaturées que l'on peut obtenir, quelque petit cristal isomorphe avec le corps dissous et pouvant former avec lui un ensemble complet.

» Et en admettant même cette hypothèse invraisemblable, il faudrait admettre aussi cette autre hypothèse encore plus invraisemblable, que ces cristaux si variés qui planent dans l'air sont tous détruits complètement par l'action d'une température inférieure à 100 degrés. D'abord je ne comprends pas comment la production de cristaux au contact de l'air peut être attribuée à de petits corpuscules qui y planent. Mais si nos connaissances actuelles sont insuffisantes pour expliquer l'influence jusqu'ici mystérieuse de l'air sur les phénomènes de cristallisation, si ce ne sont pas de petits corpuscules solides qui la produisent, il est très-vraisemblable que l'action de l'air qui détermine la fermentation et la putréfaction ne doit pas être uniquement attribuée à de pareils corpuscules miasmatiques ; car ces deux actions de l'air ont tant d'analogies, les conditions qui les empêchent de manifester leurs effets se ressemblent tellement, qu'il est impossible de s'empêcher de les attribuer à une cause commune entièrement inconnue jusqu'ici. »

Digitized by Google

tion des solutions sursaturées et de la putréfaction des liquides organiques, il expose une théorie de la cristallisation et de la putréfaction.

Suivant lui, l'action inductive de l'air serait plus ou moins forte, elle ne serait même jamais complétement détruite par le coton, elle ne serait que très-affaiblie. Une action inductive très-forte peut seule faire cristalliser les substances hydratées les plus solubles. Ainsi, par exemple, dans les solutions sursatureés de sulfate de soude, en présence de l'air filtré, une action inductive faible détermine la formation de l'hydrate de Lœwel SO^3, Na O + 7 HO ; tandis qu'en présence de l'air commun, une action inductive plus forte détermine immédiatement la cristallisation du sel ordinaire moins soluble SO^3, Na O + 10 HO [1].

Il remarque en outre que les observations faites dans l'air filtré sur la fermentation et la putréfaction sont parallèles aux phénomènes de cristallisation, puisqu'il y a des corps qui résistent des années dans l'air filtré, tandis que d'autres plus altérables, tels que le lait, le jaune d'œuf, entrent en décomposition, même par l'action inductive faible de l'air filtré. Les phénomènes de fermentation, de putréfaction, aussi bien que les phénomènes de cristallisation, prouvent donc que l'action inductive de l'air filtré n'est jamais anéantie, mais seulement considérablement affaiblie. D'ailleurs ne voit-on pas, dans un autre ordre d'idées, l'air frais ou l'air confiné agir tout différemment sur l'économie ; l'air frais exerce sur le développement de la santé de l'homme une action stimulante certaine, qui n'est point encore expliquée, mais que ne possède pas l'air confiné privé d'acide carbonique et de gaz nuisibles.

J'ai rapporté avec quelque détail les principaux traits du travail de M. Schröder, parce que ce travail est peu connu en

[1] Je ne comprends pas pourquoi Lœwel, et après lui M. Schröder, considèrent le sulfate de soude ordinaire, SO^3, Na O + 10 HO, comme étant moins soluble que le sulfate SO^3, Na O + 7 HO, qui se dépose toujours en premier lieu dans les solutions sursaturées de sulfate de soude. C'est le contraire qui paraît probable, quoique l'expérience ne dise rien à cet égard.

Digitized by Google

France, et que ce résumé succinct permettra de juger plus sainement de l'état de la science à l'époque où le Mémoire de ce savant a été publié, c'est-à-dire en septembre 1858.

Mes premières recherches sur la sursaturation datent du commencement de l'année 1860; elles furent provoquées par les beaux travaux de M. Pasteur sur les générations spontanées, dont les résultats m'avaient fortement impressionné. Bien qu'à cette époque je ne connusse point le travail de M. Schröder, j'entrevoyais une grande analogie entre les phénomènes de fermentation et les phénomènes de cristallisation occasionnés par l'air. Je fis part de mes premiers essais à M. Pasteur, qui les accueillit avec une grande bienveillance, m'encouragea à les suivre, m'aida de ses conseils, et me communiqua même son mode d'expérimentation pour l'ensemencement des poussières de l'air, avant la publication de son travail. Aussi je saisis cette occasion d'adresser ici publiquement mes remercîments à ce savant que je m'honore d'avoir eu pour maître.

Un résumé de mes premières expériences fut présenté par M. Pasteur à la Société Chimique de Paris, dans sa séance du 27 juillet 1860, et communiqué à la Société Impériale des Sciences et Arts de Lille le 17 août de la même année [1]. Depuis cette époque, j'ai fait à cette même Société plusieurs communications sur le sujet dont il s'agit; il en a été rendu compte dans différents recueils, et notamment dans la *Revue des Sociétés savantes* du 27 mars 1863, p. 137, et dans le discours de rentrée des Facultés de Douai et de Lille pour l'année 1863.

1 *Mém. de la Société des Sciences et Arts de Lille*, 2e série, t. VII, p. 185; 1860. — Cette communication a pour titre : *Extrait d'un travail sur la cristallisation subite des solutions salines sursaturées.* — Un résumé *aussi inexact qu'infidèle*, de ce travail, a été fait par M. D. Gernez dans le mémoire ayant pour titre : *Recherches sur la cristallisation des solutions sursaturées*, qu'il a publié dans les *Annales scientifiques de l'Ecole normale supérieure*, t. III, 1866, p. 176 et suiv. Je prierai le lecteur qui désire quelques renseignements sur la question de priorité soulevée par M. Gernez de vouloir bien consulter les documents publiés à la fin de ce mémoire.

Digitized by Google

CHAPITRE II.

EN QUOI CONSISTE LA SURSATURATION. — SA DISTINCTION D'AVEC LA SURFUSION. — APPLICATION A LA CONGÉLATION DE L'EAU AU-DESSOUS DE ZÉRO ET A CERTAINES SOLUTIONS SALINES.

Il importe, dès le début de ces recherches, de préciser les idées sur la sursaturation et de la distinguer de la surfusion avec laquelle on l'a souvent confondue. La plupart des auteurs qui se sont occupés de ce sujet ont admis les idées de Gay-Lussac sur cette matière, idées qui se trouvent déjà exprimées dans son Mémoire de 1813 et qui sont plus développées dans le Mémoire sur la dissolubilité des sels dans l'eau.

« La saturation dans une dissolution saline de température invariable, dit Gay-Lussac, est le terme auquel le dissolvant, toujours en contact avec le sel, ne peut plus ni en prendre ni en abandonner aucune portion. Ce terme est le seul que l'on doit adopter, parce qu'il est déterminé par des forces chimiques et qu'il reste constant tant que ces forces restent constantes. D'après cette définition, toute dissolution saline pouvant abandonner du sel sans que sa température change est nécessairement sursaturée. Je vais montrer qu'en général la sursaturation n'est point un terme fixe et que *la cause qui la produit est la même que celle qui retient l'eau liquide au-dessus de sa température de congélation.* » Et plus loin il ajoute : « La cause générale qui produit la sursaturation étant évidemment la même pour chaque sel, il suffira d'observer ses effets dans ceux où ils se montrent avec le plus d'intensité. »

Je crois qu'il y a lieu de distinguer ces différents phénomènes, afin d'éviter toute confusion dans le langage et dans les idées.

Digitized by Google

La saturation est parfaitement définie par Gay-Lussac dans le Mémoire cité. Je dirai donc avec cet illustre savant : qu'une liqueur est saturée d'un sel à une température donnée, si, se trouvant en contact avec ce sel, elle ne peut plus ni en prendre ni en abandonner.

Mais je ferai une restriction pour la sursaturation, et je dirai :

Qu'une liqueur est sursaturée d'un sel à une température donnée, si, contenant à l'état liquide plus de sel que ne l'indique le terme de la saturation pour la température donnée, elle n'abandonne aucune partie de ce sel par l'agitation avec ou sans des corps anguleux, en présence ou en l'absence de l'air convenablement modifié.

Si des liqueurs restant limpides pendant un temps indéfini, à une température constante, laissent déposer par l'agitation, dans les conditions que je viens de mentionner, des corps fondus ou simplement liquéfiés, je rangerai ces phénomènes dans ce qu'on appelle la surfusion, sans préjuger en rien la question de savoir s'il y a réellement surfusion dans le cas où le liquide ne serait point homogène.

Je vais montrer par quelques exemples les idées que j'attache aux phénomènes de surfusion et de sursaturation.

La congélation brusque de l'eau refroidie au-dessous de zéro, contrairement à l'opinion de Gay-Lussac, est un phénomène de surfusion analogue à la solidification du soufre, du phosphore, etc., liquides à des températures inférieures à celles de leur fusion, et tout à fait distinct de la cristallisation des solutions sursaturées. Les faits suivants le prouvent suffisamment.

Comme beaucoup de personnes, j'ai eu l'occasion d'observer la solidification brusque de l'eau dans les conditions ordinaires, lorsque la température extérieure s'est suffisamment abaissée. J'attachais un grand prix à la constatation nouvelle de ce phénomène depuis le commencement de mes recherches sur la sursaturation, et j'ai été assez heureux pour l'observer de nouveau pendant l'hiver de 1863. En transvasant de l'eau ordinaire, qui

Digitized by Google

avait été abandonnée au repos depuis plusieurs jours dans une pièce froide inhabitée, je vis que l'eau restait limpide dans le vase où elle avait séjourné, tandis que d'abondantes lamelles de glace prenaient naissance dans l'autre. Dans la crainte d'être le jouet d'une illusion, je cherchai à constater le phénomène dans des conditions telles, que toute objection fut impossible. Je pris, dans une pièce voisine chauffée, un verre placé sur la cheminée; je sentais à la main que sa température était supérieure à celle de la chambre. J'y versai l'eau refroidie au-dessous de zéro; elle n'éprouva d'abord aucun changement apparent, parce qu'elle avait dû céder sa chaleur au verre; mais l'ayant rejetée pour la remplacer par de l'eau nouvelle, versée avec précaution, je constatai que cette eau, parfaitement limpide d'abord, fournit après quelques instants des lamelles cristallines de glace assez abondantes. L'eau du vase ne tarda pas à se congeler par suite de ces diverses manipulations. Cette observation, qui se rattache aux curieuses expériences faites par M. L. Dufour, en 1861 [1], sur la congélation de l'eau dans des mélanges de chloroforme et d'huile, montre que l'intervention de vases étroits ou d'enveloppes liquides n'est pas indispensable pour conserver à l'eau refroidie au-dessous de zéro une certaine stabilité dans son état fluide. Dans les conditions exceptionnelles où j'étais placé, probablement moins rares qu'on ne le suppose, j'ai pu, avec quelques précautions, déplacer, agiter et transvaser même de l'eau refroidie au-dessous de zéro, sans qu'elle cessât de se maintenir liquide. Mais cet état ne saurait persister indéfiniment; une agitation brusque le fait disparaître.

J'ai prouvé du reste par l'expérience suivante, publiée en 1860 [2], que l'agitation brusque ou le frottement d'un corps étranger suffisent toujours pour déterminer la congélation de l'eau refroidie au-dessous de zéro.

1 *Comptes rendus*, t. LII, p 750.

2 *Mémoires de la Société des Sciences et Arts de Lille*, 2e série, t. VII p. 198; 1860.

Digitized by Google

J'ai employé deux tubes analogues à ceux qui servent à la confection des thermomètres (*Pl. I*, *fig.* 1 *et* 2). Les réservoirs, de 15 millimètres de diamètre sur 10 à 15 centimètres de long, contenaient de l'eau qui avait été portée à l'ébullition dans les appareils et au-dessus de laquelle se trouvait, soit le vide, soit de l'air calciné ou tamisé sur du coton, soit de l'air ordinaire. Un des réservoirs renfermait un petit bout de tube de verre creux de 2 centimètres environ de longueur, et l'eau, lorsque sa température était de zéro degré, n'arrivait que jusque vers la naissance du tube capillaire. Les appareils, scellés à la lampe, furent placés à côté l'un de l'autre dans un mélange réfrigérant dont la température était environ de 5 ou 6 degrés au-dessous de zéro ; en les retirant après quelque temps et les renversant, je vis l'eau se prendre en masse dans le réservoir où se trouvait le petit cylindre en verre, tandis qu'elle resta limpide dans l'autre ; la solidification n'avait donc pas été occasionnée par le déplacement des réservoirs, mais bien par l'agitation produite par le petit tube en verre. J'observai aussi que les cristaux naissaient sur le petit cylindre lorsqu'il avait atteint à peu près la moitié de la longueur du réservoir, et de là se propageaient dans toute la masse en forme de lamelles emprisonnant le petit tube de verre. Cette expérience, d'une exécution facile et d'une réussite assurée, peut devenir une expérience de cours, en se servant seulement du tube qui contient le petit cylindre de verre ; elle permet de montrer à tout un amphithéâtre ce phénomène si curieux de l'abaissement de la température de l'eau au-dessous de son point de solidification, et probablement aussi réussirait-elle en remplaçant l'eau par d'autres corps.

Il m'est arrivé souvent, en répétant cette expérience avec des appareils qui n'étaient point remplis d'eau jusqu'à la naissance du tube capillaire, *Pl. I*, *fig.* 3, de pouvoir agiter le liquide en déplaçant la bulle d'air assez forte de la partie supérieure du tube, sans provoquer la solidification de l'eau, et cependant l'eau était bien refroidie au-dessous de zéro, car en déplaçant

Digitized by Google

ensuite le petit cylindre de verre contenu dans le réservoir, je voyais l'eau se solidifier immédiatement, et, comme toujours, les cristaux commençaient à se produire sur le petit tube. Cette expérience, analogue à celle que j'ai rapportée plus haut sur l'eau de source refroidie à l'air, montre bien que toute agitation ne suffit pas pour déterminer la solidification de l'eau. J'ai pu en effet promener, lentement il est vrai, à plusieurs reprises, une bulle d'air dans le réservoir sans faire éprouver aucun chanchement au liquide [1]. On a vu plus haut que j'avais pu déplacer un vase d'eau ordinaire refroidie au-dessous de zéro, verser même à plusieurs reprises le liquide d'un vase dans l'autre, et l'eau cependant ne se solidifiait pas. Il faut donc une agitation d'une certaine nature, telle qu'une agitation brusque en présence de l'air, ou bien une agitation par un corps solide qui fait toujours cristalliser le liquide par le moindre déplacement ou le moindre frottement contre les parois du vase.

On voit par là toute la différence qui existe entre la solidification de l'eau et la cristallisation des solutions sursaturées, ces dernières pouvant être agitées violemment, même avec des corps anguleux, en conservant leur limpidité, ce qui n'arrive jamais pour l'eau et pour tous les corps qui éprouvent la surfusion. Il est donc tout naturel de ranger la solidification de l'eau refroidie au-dessous de zéro dans la classe des phénomènes de surfusion, ce qu'on peut admettre parfaitement du reste, puisque l'eau est un corps homogène.

Mais en sera-t-il de même lorsqu'on aura affaire à certaines solutions salines, celles de sulfate de soude par exemple, susceptibles de pouvoir déposer des cristaux de sel à 7 équivalents d'eau par l'agitation, comme l'eau refroidie au-dessous de son point de congélation, tout en restant sursaturées? Est-ce bien là réellement une surfusion? Je n'en sais rien; mais tout ce que je

[1] L'expérience ne réussit pas toujours; je crois qu'il convient, pour que le fait signalé se produise, que la température ne soit pas trop basse.

Digitized by Google

sais, c'est que c'est là un phénomène tout différent de la prise en masse des liqueurs sursaturées, car, pour faire cristalliser ces dernières, l'agitation ne suffit pas, et il faut l'intervention d'agents spéciaux, ce qui n'a jamais lieu avec les premières; il importe donc de ne pas confondre ces deux ordres de phénomènes si différents.

Le sulfate de soude et plusieurs autres sels nous offriraient donc, dans certains cas, les ux phénomènes de la surfusion et de la sursaturation. Il arrive souvent, comme Lœwel l'a montré, que les solutions de sulfate de soude sursaturées laissent déposer par refroidissement des cristaux volumineux d'un hydrate particulier à 7 équivalents d'eau; ces cristaux augmentent ou diminuent de volume suivant la température; ils peuvent même disparaître entièrement pour se reformer plus tard; la liqueur n'est donc point sursaturée pour ce sulfate à 7 équivalents d'eau. Ce sel ne se forme pas ordinairement en présence de l'air qui le modifie et lui fait perdre sa transparence; les cristaux limpides deviennent blancs comme la porcelaine aussitôt qu'ils ont le contact de l'air commun. Cependant il arrive fréquemment, comme Lœwel l'a remarqué, lorsque les dissolutions ont été récemment préparées et qu'elles ont été refroidies à l'abri de tout mouvement brusque, que ces liqueurs se troublent par l'agitation et qu'elles laissent déposer du sel à 7 équivalents d'eau. L'action une fois commencée continue d'elle-même, lentement, jusqu'à une certaine limite, et la liqueur surnageante est toujours sursaturée par le sel à 10 équivalents d'eau. Je considère cette action comme analogue à la solidification de l'eau, du soufre, du phosphore, bien qu'elle ne se produise point dans un milieu homogène, et je la distingue de la sursaturation avec laquelle elle a été confondue jusqu'à présent.

Du reste, la sursaturation possède des caractères tout aussi bien définis que la saturation; elle paraît avoir un terme tout aussi fixe qu'elle, qui dépend comme elle de la température à laquelle elle a lieu et de la nature du sel dissous. Cela résulte

Digitized by Google

très-clairement des expériences de Lœwel consignées dans les différents Mémoires qu'il a publiés sur ce sujet [1]

Si l'on construit les deux courbes correspondant aux quantités de sel anhydre que 100 parties d'eau peuvent prendre à l'état de saturation et de sursaturation (*Pl. II, fig.* 21), on reconnaît que la sursaturation suit la même loi que la saturation, que les deux courbes sont très-sensiblement parallèles, et que la sursaturation paraît même augmenter proportionnellement à la température entre zéro et 26 degrés. Entre ces limites, la courbe de sursaturation se confond à peu près avec une ligne droite; mais, au-dessous de zéro, elle s'infléchit et vient couper l'axe des températures à 8 degrés au-dessous de zéro et cesse d'exister à 34 degrés au-dessus de zéro, comme on le verra plus loin [2].

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIX, p. 76 et suiv., t. XXXIII, p. 337; t. XLIX, p. 48.

[2] *Tableau extrait du Mémoire de Lœwel pour la construction des courbes de saturation et de sursaturation.*

TEMPÉRATURES.	LA DISSOLUTION DE SULFATE DE SOUDE		
	saturée	sursaturée	
Degrés.	contient en sel anhyre dissous par 100 parties d'eau.		
0 (*)	5,02	19,62	(*) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIX, p. 89, et t. XXXIII, p. 337.
10	9,30	30,49	
13	11,20	34,27	
16	14,30	38,73	(**) *Annales de Chimie et de Physique*, tableau du tome XLIX, p. 42 et 43.
17	15,60	39,99	
18	16,80	41,63	
19	18,10	43,35	
20	19,50	44,73	
15 (**)	13,20	37,43	
25	28,00	52,94	
26	30.00	54,97	
30	40,00	»	
33	50,76	»	
34	55,00	»	

Digitized by Google

CHAPITRE III.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA SURSATURATION DU SULFATE DE SOUDE.

Cette étude a été faite par Lœwel dans ses consciencieuses recherches sur la sursaturation, et tout ce qu'il dit du sulfate de soude est parfaitement exact. Les solutions abandonnées au refroidissement dans l'air ou dans la glace, ou encore dans des mélanges réfrigérants, perdent progressivement de leur chaleur; leur température s'abaisse d'une manière continue, et, lorsqu'elle est arrivée de 8 à 10 degrés au-dessous de zéro, elles se prennent en masse; tel est le résumé des travaux de Lœwel sur ce sujet. Je me serais contenté de décrire une expérience que l'on trouvera plus bas pour fixer d'une manière précise le point de congélation du sulfate de soude en solution sursaturée, si je n'avais eu connaissance d'une communication faite à l'Académie par M. Terreil dans sa séance du 24 septembre 1860. Les résultats indiqués par M. Terreil sont tellement extraordinaires, tellement en désaccord avec les lois générales relatives à la propagation de la chaleur, avec les observations de Lœwel et avec les miennes, que j'ai cru devoir répéter les expériences relatives à l'action du refroidissement sur les solutions de sulfate de soude avec toute la précision désirable.

M. Terreil a annoncé à l'Académie [1] que :

« Lorsqu'on introduit dans la glace pilée une fiole de sulfate de soude sursaturé, dans laquelle plonge un thermomètre, on observe que la température de la dissolution, après être descendue, reste pendant plusieurs heures stationnaire entre 5 et 6 degrés

1 *Comptes rendus*, t. LI, p. 506; 1860.

Digitized by Google

au-dessus de zéro [1], mais toujours en s'abaissant à 4°,2 ; à cette température, la cristallisation se fait avec une rapidité remarquable, et le thermomètre remonte vers 25 degrés.

» Si l'on remplace la glace pilée par un mélange frigorique, dont la température est à — 15 ou à — 18 degrés, le même phénomène se reproduit un peu plus vite, et à 4°,2 au-dessus de zéro la liqueur cristallise.

» J'ai répété ces expériences, dit M. Terreil, un grand nombre de fois, et j'ai obtenu toujours les mêmes résultats ; *il paraît donc impossible de congeler les dissolutions saturées de sulfate de soude à la pression ordinaire, comme Lœwel a pu le faire, en exposant à de basses températures les mêmes dissolutions renfermées dans des tubes scellés à la lampe et où la pression est presque nulle.*

» La cristallisation des liqueurs sursaturées à la température où l'eau possède son maximum de densité est un assez fait remarquable.

» Lorsqu'on plonge un thermomètre (mouillé préalablement pour empêcher qu'il ne fasse cristalliser) dans une solution sursaturée de sulfate de soude, préparée depuis plus de trente-six heures, on observe que la température de la liqueur est toujours de $\frac{1}{2}$ degré et même un degré au-dessus de la température de l'air et de l'eau placée dans les mêmes conditions. Il faut attendre souvent plus de cinquante heures pour que la liqueur se mette à la température ambiante.

» Si l'on place dans de la glace pilée deux fioles de même grandeur, dont l'une contient de l'eau distillée, et l'autre le même volume d'une dissolution sursaturée de sulfate de soude, et dans lesquelles plongent deux thermomètres, on observe que la température de l'eau s'abaisse très-rapidement, tandis que

[1] C'est par erreur qu'il y a *au-dessous* dans le *Compte rendu*, la suite le démontre.

Digitized by Google

celle de la dissolution sursaturée ne descend que lentement. Enfin, lorsque l'eau marque 1 degré environ au-dessus de zéro, la température du sulfate de soude est encore à plus de 6 degrés.

» A 4°,2, le phénomène que j'ai indiqué se reproduit, la liqueur cristallise tout à coup. »

Je n'entreprendrai point de discuter ces résultat, ni de les expliquer; je me bornerai à citer les expériences suivantes.

Première expérience.

Elle a été entreprise aussitôt que j'eus connaissance de la communication de M. Terreil.

Dans un ballon de la capacité de 150 centimètres cubes environ, au col duquel avait été soudé un tube de 15 millimètres de diamètre et de 50 centimètres de longueur, je plaçai un thermomètre à mercure dont le zéro déterminé d'avance était à + 0°,5. Après avoir étiré le tube à la lampe à hauteur convenable, j'introduisis une solution chaude de sulfate de soude dans l'appareil. L'extrémité ouverte du tube fut adaptée à un tube en métal chauffé au rouge dans une partie de sa longueur, de manière à pouvoir laisser rentrer de l'air calciné à l'intérieur. Je fis bouillir pendant quelque temps la solution de sulfate de soude pour chasser tout l'air du ballon et du tube, puis je laissai refroidir lentement l'appareil, de manière à y laisser rentrer de l'air calciné. Lorsque le ballon rempli d'air calciné, sous la pression atmosphérique, fut revenu à la température ambiante, je scellai le tube à la lampe. On sait que, dans de pareilles conditions, la solution de sulfate de soude se conserve indéfiniment à l'état de sursaturation.

Le lendemain, la liqueur étant parfaitement limpide, même après agitation, je plaçai l'appareil dans la glace fondante et je constatai les faits suivants :

Digitized by Google

Environ après un quart d'heure,	le thermomètre marquait	10°,	température réelle	9°,5
» trois quarts d'heure,	»	1°,	»	0°,5
» une heure et demie,	»	0°,5	»	0°,
» vingt-quatre heures,	»	0°,5	»	0°,

La liqueur était toujours restée limpide; il n'y avait pas le moindre dépôt cristallin, même après agitation.

Le lendemain du jour où l'expérience avait été commencée, je portai le ballon, qui était à zéro, dans une salle où la température était de 13 degrés, et je le plaçai à côté d'un appareil tout semblable contenant de l'eau distillée qui avait été portée à la température de zéro ; il y avait un peu plus d'eau que de sulfate de soude. J'observai alors le réchauffement des deux ballons.

	Températures réelles dans les deux ballons contenant :	
	le sulfate de soude	l'eau distillée.
A l'origine	0°	0°
Après dix minutes.	1°	»
Après quarante minutes	6°,5	5°,6
Après quatre vingt-dix minutes. .	9°,5	7°,6
Après trois heures et demie. . .	13°	13°

Les deux ballons étant revenus à la température ordinaire, je brisai la pointe du ballon à sulfate de soude, et j'amenai le liquide au contact de l'air; il ne tarda pas à se prendre en masse, et le thermomètre qui ne plongeait qu'en partie dans le liquide solidifié marqua 23 degrés. Le thermomètre, après l'expérience, étant plongé dans la glace fondante pendant trois heures, indiqua + 0°,5 ; le zéro n'avait donc pas changé. Un appareil tout à fait semblable fut placé dans un mélange réfrigérant ; la température s'abaissa progressivement et lorsque le thermomètre fut descendu d'une manière continue

Digitized by Google

jusqu'à 8 degrés au-dessous de zéro, la masse se solidifia, en même temps que la température remonta au delà de 20 degrés.

Les expériences que je vais rapporter ont été faites un peu plus tard, de manière à mettre à profit les températures basses de l'hiver.

Deuxième expérience (24 décembre 1860).

Je fis choix de deux ballons de verre aussi semblables que possible, de la capacité de 100 centimètres cubes environ, et de même diamètre. A leurs cols avaient été soudés des tubes d'à peu près 15 millimètres de diamètre et de 60 centimètres de longueur, et l'on avait introduit dans chacun d'eux un thermomètre avant d'étirer les tubes vers l'extrémité. Dans l'un se trouvait une solution chaude de sulfate de soude qui fut portée à l'ébullition, puis mise à refroidir lentement en présence de l'air calciné, comme il a été dit plus haut, puis le tube fut scellé à la lampe. La même opération fut exécutée sur le deuxième ballon, avec cette différence que l'on y avait introduit un poids d'eau à peu près égal au poids de sulfate de soude contenu dans le premier ballon. En maintenant l'ébullition pendant le même temps, je pouvais espérer que j'expérimenterais sur des masses ayant à peu près le même poids. En effet, l'expérience terminée, les ballons furent ouverts, et je reconnus que j'avais opéré sur une solution de sulfate de soude qui pesait 40^{gr}, 95 et sur un poids d'eau égal à 42 grammes, c'est-à-dire supérieur de 1^{gr}, 05 au poids de la solution de sulfate de soude employée. D'autre part, le thermomètre plongé dans le sulfate de soude avait son zéro à zéro, et le thermomètre plongé dans l'eau avait son zéro à +0°, 4 avant et après l'expérience.

Le lendemain (25 décembre 1860), il s'était formé, dans le ballon à sulfate de soude, des cristaux volumineux, transparents, de sulfate à 7 équivalents d'eau qui furent redissous par l'élévation de la température, et lorsque je me fus assuré que le liquide était parfaitement limpide, que toute strie avait disparu, les deux ballons furent placés à côté l'un de l'autre dans

Digitized by Google

un même bain de mercure chaud, en ayant soin de les immerger complétement et de les enfoncer jusqu'à la même hauteur au-dessus de la naissance du col. J'avais adopté cette disposition pour chauffer également les deux appareils et pour étudier leur refroidissement dans des conditions aussi semblables que possible. Au bout d'une heure, les deux ballons étaient à la même température, inférieure de 2 degrés à celle du bain, qui était maintenue à peu près constante dans les environs de 35 degrés. Les choses étant ainsi disposées, j'enlevai rapidement les deux ballons du bain chaud dans lequel ils étaient plongés, et après les avoir époussetés pour enlever la petite quantité de mercure adhérente, je les suspendis à environ 2 mètres l'un de l'autre, à la même hauteur au-dessus du sol, au milieu d'une grande salle non chauffée dont la température fut très-sensiblement constante pendant toute la durée de l'expérience. En effet, cette température était de + 3°, 5 au commencement, vers 2 heures de l'après-midi; à 5 heures, elle était encore de 3°, 5; à 6 heures 50 minutes, elle n'était plus que de 3°, 2 comme à 8 heures 30 minutes, ainsi que le lendemain, c'est-à-dire dix-huit heures après la première observation. Les deux ballons étaient donc soumis au refroidissement dans les mêmes conditions et dans une enceinte de température invariable. Le temps fut mesuré au moyen d'une bonne montre ordinaire. J'attendais, autant que possible, pour faire une observation sur chaque ballon, que le niveau du mercure du thermomètre qui y était contenu vînt affleurer exactement avec la division gravée sur la tige. Je notais le temps en appréciant sur la montre les fractions de minute.

Les résultats de l'expérience sont consignés dans le tableau suivant dont la première colonne contient les temps auxquels chaque observation a été faite; j'ai pris pour origine du temps 2 heures de l'après-midi. Les colonnes suivantes contiennent les températures observées et corrigées pour le sulfate de soude et l'eau; en outre, la température ambiante et les excès de température pour chaque dissolution.

Digitized by Google

TEMPS	TEMPÉRATURE exacte du thermomètre. plongé dans le sulfate de soude	TEMPÉRATURE exacte du thermomètre. plongé dans l'eau.	TEMPÉRATURE ambiante	Excès de TEMPÉRATURE sur la température ambiante. du sulfate de soude.	Excès de TEMPÉRATURE sur la température ambiante. de l'eau.	OBSERVATIONS.
m. s			°	°	°	
— 5.30	29°		+3,5	25,5		(1) Réfraction du 9° à cause de la soudure. Erreur possible de quelques dixièmes.
— 3 30		26,6	»		23,1	
— 2.00	27		»	23,5		
— 1.00		25,1	»		21,6	
0h+ 2.00		23,6	»		20,1	
3.15	24		»	20,5		
6.15		21,6	»		18,1	(2) Même observation pour le 8°.
7.30	22		»	18,5		
9.45		20,6	»		17,1	
12.15	20		»	16,5		(3) Des cristaux apparaissent au fond du ballon avec production de stries dans la masse.
13.00		19,1	»		15,6	
14.30	19		»	15,5		
16.00		18,2	»		14,7	
17.15	18		»	14,5		
18.30		17,3	»		13,8	
20.00	17		»	13,5		(4) Ils augmentent.
21.15		16,5	»		13,0	
23.15	16		»	12,5		(5) Ils augmentent.
24.15		15,6	»		12,1	
26.30	15		»	11,5		(6) Ils augmentent.
28.30		14,6	»		11,1	
30.15	14		»	10,5		(7) L'augmentation paraît insensible, mais on distingue encore quelques stries.
33 00		13,6	»		10,1	
35.00	13		»	9,5.		
39.30		12,3	»		8,8	
41.30	11,5		»	8,0		
43.30		11,6	»		8,1	(8) La liqueur est limpide, mais il existe des cristaux à 7 équivalents d'eau au fond du ballon.
44.15	11		»	7,5		
46.45		11,1	»		7,6	
49.00	10		»	6,5		
50.15		10,6	»		7,1	
54.45		10.1	»		6,6	
55.00	9 (1)		»	5,5		(9) Pendant la nuit, la température de la salle a dû baisser, et comme dans le jour il y a une augmentation de quelques dixièmes, les thermomètres placés dans l'air, ayant moins de masse, ont dû accuser une différence avec les thermomètres des ballons.
1h+ 0.00		9,3	»		5,8	
3.30	8 (2)		»	4,5		
4.00		8,9	»		5,4	
7.15		8,5	»		5,0	
13.30		8,0	»		4,5	
15.00	7		»	3,5		
34.00	6		»	2,5		
35.00		6,5	»		3,0	
56.00		5,5	»		2,0	
57.00	5,4		»	1,9		
2h+30.00	5,8(3)	4.55	»	2,3	1,05	
55.00	6 (4)	4,1	»	2,5	0,6	
3h+15.00	5,8(5)	3,9	»	2,3	0,4	
4h+50.00	4,9(6)	3,4	+3,2	1,7	0,2	
6h+30.00	4 (7)	3,2	»	0,8	0,0	
18h	2,8(8)	2,8	»	—0,4(9)	—0,4	

Digitized by Google

Interprétation de ces résultats.

Au moyen de ces données, on peut construire deux courbes qui représenteront les excès de température des ballons sur la température ambiante pendant toute la durée de l'expérience, et qui pourront donner une idée de la marche du refroidissement des deux liqueurs (*Pl. II*, *fig.* 22).

Ces deux courbes offrent des particularités fort remarquables

La courbe relative à l'eau est une courbe parabolique qui indique une marche régulière dans le refroidissement du liquide.

Il n'en est plus de même pour la courbe du sulfate de soude, qui, après s'être inclinée progressivement en suivant une marche analogue à celle de l'eau jusqu'à ce que l'excès commun soit de 1°, 9, se relève brusquement jusqu'à un maximum correspondant à 2°, 5, pour s'abaisser ensuite progressivement jusqu'à zéro. Or, l'observation m'a montré que cette différence dans la marche du refroidissement correspondait à un dépôt de cristaux au sein de la liqueur, qui devait nécessairement occasionner un dégagement de chaleur, venant compenser les pertes par refroidissement. Cette formation des cristaux a duré assez longtemps, et c'est ce qui explique comment la température du ballon à sulfate de soude est restée supérieure à la température du ballon à eau. Mais après dix-huit heures, le ballon à sulfate de soude était revenu à la température ambiante; le même effet se serait produit après un temps beaucoup moins long, comme mes observations faites dans la première expérience de ce chapitre le démontrent, s'il n'y avait pas eu complication du phénomène par suite de la production de cristaux de l'hydrate à 7 équivalents d'eau. Cette expérience, suffisamment précise pour atteindre le but que je m'étais proposé, me paraît offrir toutes les garanties désirables; elle montre bien qu'il n'y a rien de mystérieux dans la marche du refroidissement de la solution

Digitized by Google

sursaturée de sulfate de soude soumise ou non à l'influence de la pression atmosphérique ; et que, en opérant dans des conditions convenables, cette solution peut revenir très-exactement à la température ambiante dans un temps qui ne diffère pas beaucoup de celui que met l'eau dans les mêmes circonstances, surtout si l'on opère en évitant la production de cristaux du sel SO^3, $NaO + 7HO$.

Remarque.

L'inspection des deux courbes du refroidissement de l'eau et du sulfate de soude montre qu'elles sont d'abord à peu près parallèles, ce qui doit arriver d'après les observations de Dulong et Petit sur le refroidissement. Mais, pour un excès d'environ 12 degrés, la courbe du sulfate de soude vient couper la courbe de l'eau, puis reste en dessous jusque vers un excès de 2 degrés, et remonte à partir de ce point pour rester constamment au-dessus de la courbe de l'eau. Il semble donc que la vitesse du refroidissement, plus grande d'abord pour le sulfate de soude, devienne ensuite plus petite que celle de l'eau. Si ces résultats ne tiennent pas à l'imperfection du procédé employé, ce qui est probable, en raison de la marche régulière des deux courbes, ils indiqueraient un changement dans la nature complexe de la liqueur, dû très-probablement à la naissance de l'hydrate à 7 équivalents d'eau, qui commencerait à se former lorsque l'excès de température approcherait de 12 degrés. Il doit y avoir là, au sein du liquide, un travail moléculaire qui, dégageant de la chaleur, change la marche du refroidissement de la solution saline. Je me propose d'étudier cette question de mécanique moléculaire en soumettant au refroidissement les solutions de sulfate de soude et de différents sels dans des conditions qui permettent d'éviter toute cause d'erreur. Il me suffira d'employer un appareil analogue à celui de Dulong et Petit, ou de Desains et de

Digitized by Google

la Provostaye, et d'observer le refroidissement de quantités rigoureusement égales d'eau et de solutions salines dans le vide et dans une enceinte maintenue à zéro, pour décider la question et pour éviter les incertitudes qui pèsent naturellement sur l'expérience que je viens de rapporter et qui n'avait pour but que la réfutation des résultats signalés par M. Terreil.

Troisième expérience (8 janvier 1861.)

Le ballon qui m'a servi dans l'expérience précédente à étudier la marche du refroidissement, contenant à l'intérieur le thermomètre dont le zéro est au 0 degré, est suspendu à l'air libre dans la cour du laboratoire, la température extérieure étant de 8 degrés au-dessous de zéro au commencement de l'expérience ($3^h, 35^m$ du soir). Il ne peut y avoir ici d'autre influence que celle résultant de la température, puisque l'appareil est complètement clos et qu'il renferme de l'air sous la pression atmosphérique, mais de l'air préalablement calciné.

Les résultats de l'expérience sont consignés dans le tableau suivant :

Digitized by Google

TEMPS ÉCOULÉ depuis l'origine.	TEMPÉRATURE du ballon.	TEMPÉRATURE ambiante.	OBSERVATIONS.
0h+35m	—1°	—8°	A l'origine, il y a dans le ballon des cristaux transparents de SO_3, $NaO+7HO$.
40	—2	»	On aperçoit de petits mamelons blancs en forme de choux-fleurs sur les parois.
45	—3	»	Id. avec augmentation.
51	—4	»	Id.
1h+ 0	—4	»	Les cristaux opaques, en choux-fleurs, sont venus à la surface du liquide. On agite de temps en temps. Les cristaux du fond sont blancs, transparents, n'augmentent pas
10	—4	»	De petits cristaux d'aspect farineux apparaissent à la surface des cristaux transparents du fond, à 7 équivalents d'eau.
20	—4	»	Id.
35	—4	»	Id.
2h+ 0	—4,3	»	Des cristaux en aiguilles se forment sur les cristaux du fond toujours transparents.
30	—4,5	»	On distingue nettement une portion de liquide limpide entre la surface et le fond, la surface est recouverte de choux-fleurs.
4h+ 0	—4,6	—10	Il n'y a plus de liquide, on voit des cristaux transparents au fond et une masse opaque au-dessus, mais il n'y a pas solidification, ce qu'indique la transparence des cristaux. Le lendemain matin, c'est-à-dire seize heures après le commencement de l'expérience, la température du ballon est de — 12 degrés; la température dans la nuit est descendue à —18 degrés; la sursaturation a cessé, car les cristaux à 7 équivalents d'eau ont perdu leur transparence.

Remarque.

Ces résultats, traduits par la courbe (*Pl. II*, *fig.* 23), confirment pleinement ceux que Lœwel a trouvés dans des circonstances analogues [1], en opérant avec des tubes scellés privés d'air. La présence ou l'absence de l'air ne change donc rien aux phénomènes observés.

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIX, p. 72.

Digitized by Google

Cette courbe représente la marche du thermomètre du ballon et non plus ses excès de température sur la température extérieure, comme dans la conrbe (*Pl. II*, *fig.* 22). J'ai dû me borner à cette indication, attendu que la température ambiante ne pouvait être considérée comme constante pendant la durée de l'expérience.

Quatrième expérience.

Un ballon analogue au précédent, contenant une solution de sulfate de soude sursaturée, de l'air calciné, un thermomètre, a été exposé à l'air froid, mais sa température n'est point descendue plus bas que 4 à 5 degrés au-dessous de zéro. Il s'est formé, comme dans la troisième expérience de ce chapitre, d'abord des cristaux en mamelon au-dessus des cristaux transparents à 7 équivalents d'eau; l'appareil ayant été rentré au laboratoire, les cristaux en mamelon se sont redissous et les cristaux à 7 équivalents d'eau sont restés limpides, ce qui indiquait que la liqueur était sursaturée. C'est la deuxième partie de l'expérience citée de Lœwel que je répétai en présence de l'air calciné. Je plaçai ensuite le ballon dans un mélange réfrigérant; la température du thermomètre intérieur s'abaissa rapidement jusqu'à 8 degrés au-dessous de zéro, puis tout à coup elle remonta. La masse était solidifiée au-dessus des cristaux à 7 équivalents d'eau devenus opaques. Le ballon avait été constamment agité dans le mélange, et il y eut toujours du liquide jusqu'au moment où se fit la solidification.

Cinquième expérience.

Dans le but de déterminer avec plus de précision le point de solidification de la solution sursaturée de sulfate de soude, j'o-

Digitized by Google

pérai sur une quantité de liquide beaucoup plus minime, de manière à pouvoir mieux répartir la chaleur dans la masse de liquide et de cristaux peu conductrice du calorique. A cet effet, je me servis d'un tube (*Pl. I*, *fig. 4*), au lieu d'un ballon, contenant toujours, comme dans les expériences précédentes, du sulfate de soude en solution sursaturée, de l'air calciné et un thermomètre. Quelques cristaux de sel à 7 équivalents d'eau s'étaient formés en A. L'appareil fut placé dans un mélange réfrigérant seulement jusqu'en B, de manière à pouvoir observer le liquide un peu au-dessus de la surface du mélange. La température s'abaissa très-vite et progressivement jusqu'à 8 degrés au-dessous de zéro, puis tout à coup elle remonta jusqu'à + 3 degrés, et je vis en même temps la cristallisation se propager rapidement dans la colonne de liquide BC que j'avais ménagée au-dessus du mélange réfrigérant.

J'attache peu d'importance à l'élévation de température du thermomètre dans ces expériences; elle n'est jamais fixe et dépend de la masse sur laquelle on opère ainsi que de la température du mélange. Il n'en est plus de même de la température à laquelle la solidification a lieu, qui est toujours exactement de 8 degrés au-dessous de zéro.

Conclusions déduites des expériences du chapitre III.

I. La solidification d'une solution sursaturée de sulfate de soude se produit si sa température s'abaisse exactement à 8 degrés au-dessous de zéro, en présence ou en l'absence de l'air; les cristaux formés ne se dissolvent plus si on les amène à la température ordinaire de 12 ou 15 degrés.

II. Si le refroidissement est très-lent, la liqueur peut déposer d'abord des cristaux transparents de sel à 7 équivalents d'eau, la température étant maintenue au-dessus de zéro. Si la tempé-

Digitized by Google

rature s'abaisse toujours lentement au-dessous de zéro, il se forme un autre hydrate qui cristallise difficilement en forme de choux-fleurs et dont la quantité maximum se produit vers 4 degrés au-dessous de zéro. Si l'on ne descend pas au-dessous de cette température, le liquide reste sursaturé, et ce second hydrate peut se redissoudre si la température est supérieure à 0 degré. Mais que le refroidissement soit lent ou rapide, qu'il ait lieu avec ou sans agitation, en présence ou en l'absence de l'air calciné, toujours la sursaturation cessera lorsque la masse aura atteint 8 degrés au-dessous de zéro [1].

III. Après un temps variable, suivant qu'il y a ou non cristallisation de l'hydrate à 7 équivalents d'eau, la solution sursaturée de sulfate de soude faite à chaud revient à la température ordinaire, après un temps qui n'est jamais excessivement long.

IV. La vitesse de refroidissement d'une solution sursaturée de sulfate de soude peut être différente de celle de l'eau, mais cette différence tient à des actions moléculaires qu'il est facile d'interpréter. Elle dépend de la quantité de sulfate à 7 équivalents d'eau qui peut se déposer.

CHAPITRE IV.

INFLUENCE DU CONTACT DES CORPS SUR LA SURSATURATION.

En parcourant les différents Mémoires qui ont été écrits sur ce sujet, on est frappé des contradictions qui existent entre les divers auteurs, et souvent même entre les assertions du même auteur. Aussi, en présence de cette confusion générale et du dé-

1 Les choses se passent tout différemment avec le sulfate de magnésie et l'alun, qui peuvent être amenés jusqu'à — 20 degrés sans que la sursaturation cesse.

Digitized by Google

saccord de ses propres expériences, M. Schröder [1] ne peut s'empêcher de tirer cette conclusion, la seule qu'une saine logique permettait de déduire :

« C'est toujours une affaire de hasard si une parcelle d'une substance donnée provoque ou non la cristallisation des solutions sursaturées, et la seule règle générale qu'on puisse tirer de ces expériences, c'est que toutes les substances si diverses qui ont été essayées sont sans action si leur surface n'a pas été exposée pendant quelque temps au contact de l'air. » M. Schröder est parfaitement dans le vrai, car on ne peut tirer de conclusion de toutes les expériences qui ont été faites, qu'autant qu'elles ont fourni des résultats négatifs. Cela tient à ce que dans tous ces essais on n'a point jusqu'à présent éliminé complétement l'influence de l'air commun qui peut apporter des éléments de complication. Il est impossible de dire, lorsque la cristallisation a lieu, si elle a été déterminée par le corps lui-même ou par l'air logé dans les pores ou dans les anfractuosités de la substance ; d'autre part, on sait que la plus petite quantité d'air suffit quelquefois pour provoquer la cristallisation ; tantôt, au contraire, on voit des liqueurs rester sursaturées en présence de volumes considérables d'air ordinaire. Je possède des ballons qui, depuis 1860, contiennent des solutions sursaturées de sulfate de soude en présence d'air qui n'a subi ni calcination ni tamisage au moment où il a été introduit. Je reviendrai plus loin sur ce sujet ; je prie le lecteur de vouloir bien admettre le fait pour le moment.

Les expériences que je vais rapporter ont été dirigées dans le but de me soustraire complétement aux causes d'erreur non évitées jusqu'ici dans les méthodes expérimentales employées par différents savants.

J'examinerai successivement l'influence des gaz, l'influence

[1] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIX ; 1859, p. 85, § 28.

Digitized by Google

des liquides, puis l'influence des solides sur les solutions sursaturées de sulfate de soude.

§ I. — *Influence des gaz.*

Je ne m'occuperai point ici de l'air commun, dont l'action sera examinée plus loin en détail, mais je ferai rentrer dans cette étude tous les principes gazeux, oxygène, azote, acide carbonique, etc., qui sont ou peuvent être contenus dans l'air.

A. — GAZ PRÉPARÉS A FROID.

Je place dans un flacon de Woolff à trois tubulures (*Pl. I*, *fig.* 5), les substances qui, par leur réaction, doivent donner naissance au gaz que je veux obtenir. A l'une des tubulures du flacon, est adaptée, au moyen d'un bouchon en caoutchouc, l'extrémité recourbée du col étroit d'un ballon contenant une solution sursaturée de sulfate de soude dans le vide. La pointe recourbée a été rayée à la lime, puis lavée à l'eau distillée et chauffée à la lampe à esprit-de-vin avant d'être introduite dans le bouchon en caoutchouc de la tubulure A. Les deux autres tubulures portent, engagés dans des bouchons en caoutchouc, un tube à entonnoir et un tube abducteur qui plonge dans l'eau. Je laisse dégager le gaz pendant un temps assez long pour que tout l'air de l'appareil soit éliminé. Quand je juge que l'opération a marché suffisamment longtemps, je casse en A la pointe de l'extrémité recourbée du col du ballon, en appuyant à faux cette pointe contre la paroi du flacon et en ayant soin que le dégagement du gaz soit assez fort en ce moment. Le gaz rentre alors brusquement dans le ballon vide d'air.

Les gaz sur lesquels j'ai expérimenté sont : l'hydrogène, l'acide carbonique, l'hydrogène sulfuré, le bioxyde d'azote. Aucun d'eux n'a déterminé la cristallisation, même longtemps après

Digitized by Google

qu'on les eut séparés de l'appareil en coupant le col du ballon par un jet de flamme en B.

Remarques.

L'hydrogène sulfuré a formé un léger précipité de sulfure métallique provenant des impuretés du sulfate.

Le bioxyde d'azote a produit une vapeur rouge en rentrant dans le ballon ; il y avait donc un peu d'air ; le vide n'était pas parfait.

Malgré cela les liqueurs sont restées sursaturées.

B. — GAZ PRÉPARÉS A CHAUD.

Le gaz sur lequel je voulais expérimenter était recueilli dans un flacon de 1 à 2 litres, que je fermais avec un bouchon en caoutchouc, dans lequel passait la partie recourbée du col d'un ballon contenant une solution sursaturée de sulfate de soude dans le vide (*Pl. I*, *fig.* 6). Après plusieurs heures, le gaz étant venu à la température ordinaire, je cassais la pointe du ballon en l'appuyant à faux contre le goulot du flacon pour introduire le gaz dans le ballon vide d'air.

Les gaz sur lesquels j'ai expérimenté sont : l'oxygène, l'azote préparé par le procédé de M. H. Deville, consistant à absorber l'air par le protoxyde de maganèse ; le protocarbure d'hydrogène, le bicarbure d'hydrogène, le gaz de l'éclairage. Aucun d'eux n'a déterminé la cristallisation, même après plusieurs mois.

Le gaz de l'éclairage offre un certain intérêt en raison des circonstances de sa préparation en grand, des diverses manipulations qu'il a subies, et des frottements rapides et lents qu'il a dû éprouver en passant à travers les épurateurs, les compteurs, les tuyaux d'une grande ville. Il ne provoque point la cristalli-

Digitized by Google

sation plus que les autres. Pour s'en convaincre, on n'a qu'à engager le col droit d'un ballon de sulfate de soude dans un des nombreux tuyaux à gaz d'un laboratoire et à appuyer à faux, de manière à casser la pointe du col dans le caoutchouc. Il n'y aura point de cristallisation.

C. — GAZ TRÈS-SOLUBLES.

Le ballon dans lequel le gaz se produit (*Pl. I, fig.* 7) porte un bouchon en caoutchouc traversé par l'extrémité recourbée du col d'un ballon à sulfate de soude vide d'air, et en outre par un tube abducteur recourbé de 90 centimètres de longueur plongeant dans une petite cuve à mercure. On fait dégager le gaz pendant un certain temps, et lorsqu'on est sûr que tout l'air est chassé, ce qui arrive lorsque l'absorption du gaz par l'eau est complète, on casse la pointe effilée du col du ballon en appuyant à faux contre la paroi, et le gaz rentre rapidement dans le ballon vide d'air, en même temps qu'il est absorbé par le liquide, ce que l'on reconnaît à l'ascension du mercure dans le tube abducteur. On continue à produire le gaz jusqu'à ce que le liquide en soit bien saturé, et on met fin à l'expérience en détachant le ballon par un jet de flamme sur le col.

Les gaz sur lesquels j'ai opéré sont : le gaz ammoniac, le gaz acide chlorhydrique, tous deux fort solubles et de propriétés très-différentes. Ni l'un ni l'autre n'a produit de cristallisation subite.

Le gaz ammoniac a occasionné un léger précipité floconneux, provenant très-probablement d'un peu d'alumine, et le gaz chlorhydrique a produit une très-légère effervescence, due à un peu de carbonate de soude contenu accidentellement dans le sulfate employé.

Après plusieurs jours, les ballons étant restés limpides, je brisai la pointe et j'amenai le liquide au contact de l'air : la

Digitized by Google

solution se prit en masse comme à l'ordinaire. La présence d'une grande quantité de gaz soluble n'avait donc pas fait changer l'état de sursaturation.

Conclusions déduites des expériences du § I du chapitre IV.

De ces expériences nombreuses, on peut conclure par induction, contrairement à l'affirmation de Gay-Lussac dans son Mémoire sur l'influence de la pression de l'air sur la cristallisation des sels [1], qu'aucun gaz, en tant que gaz, ne détermine la cristallisation subite des solutions sursaturées de sulfate de soude. Cela est vrai aussi bien pour les gaz préparés à froid, tels que l'hydrogène, l'acide carbonique, l'hydrogène sulfuré, le bioxyde d'azote, que pour les gaz préparés à chaud, tels que l'oxygène, l'azote, le protoxyde d'azote, les carbures d'hydrogène, aussi bien pour les gaz très-solubles que pour ceux qui le sont fort peu, aussi bien pour les gaz acides que pour l'ammoniaque, gaz alcalin. Cela est vrai également pour des gaz préparés depuis longtemps, comme le gaz de l'éclairage, qui a dû subir toutes sortes de frottements dans le trajet qu'il a eu à parcourir.

Les résultats contraires cités par Gay-Lussac et par d'autres proviennent sans nul doute d'un mode vicieux d'expérimentation, qui a dû permettre la rentrée de l'air commun ou de corps étrangers.

§ II. — *Influence des liquides.*

A. — LIQUIDES CHAUFFÉS PUIS REFROIDIS EN PRÉSENCE DE L'AIR CALCINÉ.

Pour étudier l'influence des liquides chauffés à l'ébullition,

1 *Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, t. LXXXVII, p. 228. — *Mémoires de Chimie et de Physique de la Société d'Arcueil*, t. III, p. 183.

Digitized by Google

puis refroidis jusqu'à la température ordinaire, j'ai pris les dispositions suivantes :

Le ballon à sulfate de soude A (*Pl. I, fig.* 8), dont le col B est recourbé, vient s'engager dans un tube en caoutchouc CE, que l'on peut serrer très-fortement au moyen d'un compresseur métallique à vis DI. Le caoutchouc communique avec un tube à pointe effilée EF. Le caoutchouc est fortement serré par des liens autour du tube. Le tube EF passe dans un bouchon en caoutchouc M qui s'adaptera bientôt à la tubulure d'une cornue contenant le liquide sur lequel on veut expérimenter; la cornue communique avec un ballon condenseur G, par l'intermédiaire d'un bouchon en caoutchouc, et le ballon condenseur communique lui-même avec un appareil K pouvant fournir de l'air calciné.

Les choses étant ainsi disposées, on porte le liquide du ballon A à l'ébullition, en même temps que le liquide F de la cornue, et on engage la pointe EF dans la cornue, en serrant le bouchon M, sans que le liquide A cesse de bouillir. On maintient l'ébullition pendant quelque temps, puis on serre le compresseur ID, le liquide F étant toujours en ébullition, mais le feu ayant été éloigné du ballon A en ce moment. Au bout d'un certain temps, on laisse rentrer l'air calciné dans les vaisseaux, et quand tout est revenu à la température ordinaire, on ferme l'appareil au moyen d'un jet de flamme appliqué en H.

Lorsqu'après-deux, trois et même huit jours on veut procéder à l'expérience, on desserre légèrement le compresseur ID; comme le ballon A est vide d'air, le liquide de la cornue F y rentre; on en laisse arriver quelques gouttes en A, on agite, on resserre le compresseur pour laisser rentrer de nouveau du liquide en plus ou moins grande quantité, et quand l'expérience est terminée, on détache le ballon en B par un jet de flamme.

J'ai opéré sur les liquides suivants : alcool ordinaire à 90 degrés de l'alcoomètre, alcool amylique, éther, huile d'olive, et j'ai pu constater qu'aucun de ces liquides, chauffé d'abord,

Digitized by Google

puis refroidi avec les précautions que j'ai indiquées, ne fait cristalliser en masse les solutions sursaturées.

J'ai pu vérifier par ce procédé un résultat annoncé par Lœwel [1] dans son premier Mémoire, et qui lui a permis d'obtenir l'hydrate à 7 équivalents d'eau. En laissant rentrer de l'alcool froid lentement, de manière à le maintenir à la surface du liquide du ballon, on voit naître, au bout d'un quart d'heure, de petits cristaux en lamelles à la surface de séparation des deux liquides ; ces cristaux augmentent peu à peu et finissent par former une couche assez épaisse. La cristallisation marche lentement par l'hydratation de l'alcool, mais elle ne ressemble en rien à la cristallisation rapide qui fait cesser la sursaturation. Il s'est formé très-probablement l'hydrate à 7 équivalents d'eau indiqué par Lœwel.

Si on laisse rentrer une quantité considérable d'alcool et d'une manière tumultueuse, le liquide semble se prendre en masse, par suite de la production des cristaux à 7 équivalents d'eau sur tous les points.

L'éther et l'alcool amylique semblent se comporter comme l'alcool ordinaire, mais cependant avec moins d'énergie.

B. — LIQUIDES FROIDS EXPOSÉS A L'AIR.

Je me sers d'un ballon disposé absolument comme le ballon A des expériences précédentes, à col recourbé, muni de son caoutchouc, de son compresseur et de son tube en verre terminé en pointe. Seulement, quand l'ébullition est sur le point d'être terminée, je plonge la pointe F dans le liquide froid soumis à l'expérience, et je fais dégager quelques bulles de vapeur; puis

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIX, p. 116, et tome XXXIII, p. 584.

Digitized by Google

je ferme le compresseur et j'abandonne l'appareil au refroidissement, le liquide étant exposé à l'air par sa surface. Le lendemain, par exemple, je desserre légèrement le compresseur et je laisse rentrer peu à peu le liquide poussé dans le ballon vide d'air par la pression atmosphérique.

Les liquides sur lesquels j'ai opéré sont : l'eau distillée, l'eau de puits, l'eau de pluie recueillie sur les toits, l'alcool ordinaire (à 90 degrés de l'alcoomètre), l'alcool amylique, l'huile d'olive. Ces liquides déterminent la cristallisation en masse, souvent au bout de très-peu de temps, excepté l'eau sous toutes ses variétés, et cependant l'eau des toits contient des substances très-complexes, des corpuscules organiques, des matières terreuses, du charbon très-divisé, etc.

On sait du reste que la couche d'huile que l'on place souvent à la surface des vases dans lesquels on veut préparer une expérience de solidification de sulfate de soude ne préserve pas longtemps ces liquides; souvent, du jour au lendemain, les solutions sont prises si les vases sont restés ouverts au contact de l'air.

§ III. — *Influence des solides.*

A. — MÉTHODE GÉNÉRALE.

Depuis la publication d'un extrait de ce travail, qui a été faite en 1860, dans les *Mémoires de la Société des Sciences, Agriculture et Arts de Lille*, j'ai fait construire un appareil plus complet, plus commode et plus sûr que celui que j'avais employé dans mes premières expériences, d'après le modèle de celui qui a servi à M. Pasteur dans son travail sur les corpuscules organisés de l'atmosphère [1]. J'ai repris toutes mes expériences dans

1 *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIV, — *Annales des Sciences naturelles* (*Zoologie*), 4e série, t. XVI.

Digitized by Google

ces nouvelles conditions, et je vais indiquer les résultats auxquels je suis arrivé. Mais comme j'ai apporté à cet appareil quelques modifications qui rendent son emploi plus avantageux pour l'objet de mes recherches, je crois devoir le décrire d'abord dans ses dispositions les plus générales.

Description de l'appareil à projection.

Un tube en platine AB *(Pl. I, fig. 9)*, contenant à l'intérieur une spirale en platine, peut être maintenu au rouge par le petit calorifère à gaz C ; en D se trouve une plaque en terre cuite qui sert d'écran, et autour de l'extrémité B du tube en platine se trouve enroulé un écheveau de coton sur lequel on fait arriver constamment un filet d'eau. Le tube en platine est en communication, au moyen d'un caoutchouc, avec un tube en U, figuré en E, ayant 1 mètre environ de développement et qui contient de la pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique, ou d'eau, suivant que l'on veut opérer dans de l'air sec ou dans de l'air saturé d'humidité. La colonne de pierre ponce a 80 centimètres de longueur, et le tube plonge constamment dans une grande éprouvette remplie d'eau froide; on est bien sûr que l'air qui rentrera à travers le tube de platine incandescent reprendra la température ambiante après son passage sur une colonne de pierre ponce qui n'a pas moins de 80 centimètres de longueur.

A la suite de ce tube se trouve une pièce en cuivre à trois robinets, R, R′, R″, qui permet, soit de faire le vide à l'aide de la machine pneumatique W, dans la partie gauche ou dans la partie droite de l'appareil, soit de n'y laisser rentrer que de l'air calciné. Entre les robinets R et R′, on peut même adapter un tube en U desséchant, désigné par la lettre Y. J'ai supprimé ce tube depuis que je me sers du grand tube E, et j'ai relié les deux pièces creuses de cuivre qui portent les robinets R et R′ par un tube droit F mastiqué dans chaque pièce.

Digitized by Google

L'extrémité G de la pièce en cuivre est en communication avec une autre pièce en cuivre K, à quatre branches, dont je vais faire comprendre l'usage.

La branche L communique avec l'extrémité G par un tube en caoutchouc GHL, interrompu vers son milieu par un tube en U que l'on peut maintenir facilement à telle température que l'on voudra, en le faisant plonger dans un bain refroidi ou chauffé. C'est dans ce tube que l'on place les corps sur lesquels on veut expérimenter ; ils sont contenus dans une petite cartouche en verre que l'on introduit par la branche H en déliant le tube de caoutchouc qui y est adapté.

La branche N présente une disposition analogue ; elle communique également par un tube en caoutchouc à un tube en U désigné par P, destiné à recevoir une petite cartouche d'essai et qui sera soumis à toutes les influences de température par lesquelles passera le tube I. Ce tube peut communiquer avec l'extérieur par un tube en caoutchouc Q, fermé par un compresseur.

La branche O communique par un caoutchouc avec un ballon X contenant la solution sursaturée.

La branche M, terminée par un tube en cuivre plus gros que le précédent, est fixée à un gros tube en caoutchouc ST, fermé en T par un compresseur. Ce gros tube en caoutchouc est destiné à recevoir les fragments de tube et de verre provenant des extrémités des cols effilés des ballons X. Quand il y en a un excès en T, on les enlève en débouchant le tube. Cette disposition est avantageuse en ce sens qu'elle permet de faire plusieurs opérations sans craindre d'introduire de l'air commun, ou des poussières dans l'appareil.

Disposition de l'appareil.

Avant de me servir de l'appareil, toutes les pièces furent lavées à l'eau distillée bouillante ; les caoutchoucs avaient été

Digitized by Google

préalablement traités à l'ébullition par une solution de soude caustique à 2 ou 3 degrés Baumé, puis lavés avec soin à l'acide chlorhydrique faible et à l'eau. Toutes les pièces furent séchées à l'étuve et transportées, pour les monter, en tournant les ouvertures en bas. L'appareil étant en place, après que les ouvertures extérieures furent fermées au moyen des compresseurs, et après avoir enlevé à plusieurs reprises l'air de l'intérieur par des rentrées successives d'air calciné, je promenai au-dessus et au-dessous de toutes les pièces un brasier, jusqu'à ce que leur température fût assez élevée pour ne plus pouvoir les tenir à la main. Avant de me servir définitivement de l'appareil, je fis plusieurs expériences à blanc pour m'assurer que tout était en bon état.

Procédé suivi.

Supposons que l'on veuille étudier l'influence d'une matière solide quelconque, à une température donnée, sur une solution sursaturée de sulfate de soude par exemple. Voici comment on procède : le tube de platine étant porté au rouge et l'appareil rempli d'air calciné par les essais à blanc qui ont été faits tout d'abord, on enlève le compresseur à vis qui ferme l'ouverture U et on introduit l'extrémité du col du ballon, préalablement rayé avec une lame d'acier tranchante, puis lavé à l'eau distillée et chauffé dans la flamme de l'esprit-de-vin, jusqu'à ce que l'on ne puisse plus la tenir à la main. On attache fortement avec un cordon le col du ballon au caoutchouc.

La substance que l'on veut essayer est introduite, avec des dispositions variables suivant sa nature, dans de petits bouts de tubes ouverts, que je désignerai sous le nom de *cartouches*, que l'on a passés d'abord quelque temps dans la flamme en les tenant par des pinces en métal également chauffées. On en chauffe deux simultanément; on les laisse rofroidir à l'abri de l'air com-

Digitized by Google

mun, sous une cloche par exemple ou dans un tube de verre fermé à un bout : on introduit la substance dans l'une des cartouches, on fait passer cette dernière par l'ouverture H dans le tube I, et l'on place l'autre qui est vide dans le tube P. Si la substance peut supporter l'action d'une température assez élevée, on place les deux cartouches dans un tube de verre d'un petit diamètre fermé à un bout, à quelque distance l'une de l'autre ; on chauffe le tube et, quand il est suffisamment chaud, on introduit la cartouche vide dans le tube P sans la toucher et l'exposer à l'air, et l'autre dans le tube I de la même façon [1]. L'appareil est soigneusement refermé, et l'on fait le vide à plusieurs reprises en laissant rentrer chaque fois de l'air calciné. Alors on ferme les robinets R″ et R′ ; on casse l'extrémité V du ballon en α à l'endroit où l'on a fait à l'avance un trait. Il se forme un vide dans les tubes par la rentrée de l'air en X ; on ouvre très-lentement le robinet R′. Si l'on opère avec ces précautions, on peut même ouvrir brusquement ce robinet ; la cristallisation n'a jamais lieu, à moins que le caoutchouc ne soit coupé accidentellement par le verre [2].

On fait passer le bout du tube V dans le réservoir ST, puis on agite le ballon et on l'abandonne quelques instants, quelques heures ou quelques jours : il n'y a jamais cristallisation si l'opération a été bien conduite. On fait passer alors la cartouche d'essai qui a été placée en P, puis, après quelque temps, la liqueur s'étant conservée limpide, on fait passer de la même façon la cartouche I contenant la substance que l'on veut essayer. Si l'on a intérêt a conserver le ballon, on le détache par un jet de flamme en B.

[1] Il serait impossible de donner tous les détails pour chaque manipulation ; on y suppléera facilement d'après ce qui vient d'être dit.

[2] On peut même se servir de ce procédé expéditif pour remplir au besoin les ballons d'air calciné ; on n'a qu'à les détacher ensuite en B à l'aide du chalumeau.

Digitized by Google

Ballons contenant les solutions sursaturées.

On doit apporter les plus grands soins dans la préparation des ballons qui renferment les solutions sursaturées. Ceux dont je me suis servi avaient une capacité de 250 centimètres cubes environ; leur col, légèrement étiré, était soudé à un tube de verre de 1 centimètre de diamètre et de 50 à 60 centimètres de longueur. Ils étaient nettoyés en les plongeant dans l'eau pendant vingt-quatre heures, puis passés à l'eau distillée et séchés au feu. L'extrémité ayant été légèrement étirée et recourbée, j'introduisais la solution saturée chaude, en vaporisant un peu d'eau distillée introduite dans le ballon et plongeant rapidement l'extrémité dans la solution. Lorsque la pression atmosphérique avait fait pénétrer la solution chaude jusqu'à moitié environ de la capacité du ballon, je relevai le col; l'extrémité était lavée extérieurement et intérieurement à l'eau distillée; et, le ballon étant placé sur le feu, je maintenais la solution en ébullition modérée pendant assez longtemps, de manière à laver les parois du col du ballon par les eaux de condensation de la vapeur. Puis, enfin, poussant le feu activement, je scellais le tube à la lampe dans la partie étranglée, le liquide étant en pleine ébullition.

Résultats obtenus.

Des précautions aussi minutieuses ne sont pas toujours nécessaires : mais il faut bien remarquer que c'est parce que je les ai prises que je suis arrivé à des résultats concordants. En opérant comme je viens de le dire, j'ai reconnu qu'aucune des substances suivantes, chauffées vers 100 degrés, puis refroidies à la température ordinaire avant leur projection, substances aussi différentes que possible par leur structure et leur nature, n'a déterminé la cristallisation, même après avoir séjourné plu-

Digitized by Google

sieurs mois dans les solutions sursaturées. Lorsque je crus devoir mettre fin à l'expérience, je pris soin de m'assurer que les liqueurs sur lesquelles j'avais opéré étaient bien réellement sursaturées. Toutes cristallisèrent en masse, soit en brisant les cols des ballons et amenant le liquide au contact de l'air, soit en laissant tomber un cristal de sulfate de soude à l'intérieur [1].

Corps anguleux à cassure récente ou non.

Fragments de verre [2].
Fragments de pierre ponce.
Brins d'amiante.
Brins d'amiante avec poussière de l'air.

Métaux

Fer.
Zinc.
Plomb, etc.
Platine, sous ses différentes formes.
Mercure.
Mercure de la cuve pris à l'intérieur et non chauffé

Sels solubles hydratés ou non.

Sel marin.
Azotate de potasse.
Sulfate de fer cristallisé.
Sulfate de magnésie.
Sulfate de cuivre cristallisé, etc.

[1] Cette précaution a été prise pour toutes les expériences que je citerai dorénavant et qui m'ont fourni des résultats négatifs.

[2] Il en est tombé fréquemment dans les liqueurs en cassant le col des ballons.

Digitized by Google

Corps avides d'eau susceptibles de s'hydrater.

Sulfate de cuivre anhydre.
Sulfate de fer anhydre.
Sulfate de soude anhydre par calcination.
Sulfate de soude anhydre, deshydraté à 34°, dans le vide sec.
Sulfate de chaux calciné.
Baryte calcinée.
Chaux calcinée.

Substances organiques.

Fécule de pomme de terre.
Amidon du blé.
Partie externe d'un grain d'orge.
Partie interne du même.
Pain.
Ivoire végétal du phytéléphas.
Bois.
Brins de coton.
Sucre candi (bientôt dissous dans la liqueur.)
Intérieur d'une poire (non chauffé).
Fragment d'os.
Albumine sèche.
Fibrine sèche.

Aucune de ces substances n'a déterminé de cristallisation en masse, ni immédiatement, ni après plusieurs mois.

B. Autre méthode plus restreinte.

Avant que je ne fusse en mesure d'employer cette méthode de projection d'un usage général, que je viens de décrire, j'avais eu

Digitized by Google

recours, pour certains cas particuliers, à un autre procédé beaucoup plus restreint, que je crois devoir indiquer ici, parce que les résultats qu'il fournit sont à l'abri de toute objection.

L'appareil employé (*Pl. I, fig.* 10) se compose de deux ballons A et B soudés par le col en C. Perpendiculairement à la direction des cols des ballons sont également soudés, en D et en E, deux tubes de verre qui permettent de faire communiquer l'intérieur des ballons avec l'atmosphère; ces tubes sont légèrement étranglés en G et en F. A l'aide de cet appareil, j'ai pu constater facilement que les corps avides d'eau et susceptibles des'hydrater, tels que les sulfates de fer, de cuivre, calcinés, étaient bien réellement sans influence sur la sursaturation, et voici comment: par le tube GE, j'introduisis dans le ballon B une solution concentrée de sulfate de soude, et par le tube FD une solution également concentrée de sulfate de cuivre ou de sulfate de fer; je portais les deux ballons à l'ébullition, de manière à chasser tout l'air; puis, au bout d'un certain temps, je scellai à la lampe le tube DF en F; je maintins l'ébullition en modérant le feu sous le ballon B, puis, continuant de chauffer le ballon A, je déshydratai complètement le sel qu'il renfermait; quand cette opération fut terminée, je scellai le tube EG en G, et j'abandonnai l'appareil à lui-même pendant quelque temps; après plusieurs jours je transvasai peu à peu le sulfate de soude du ballon B dans le ballon A, en inclinant doucement et agitant de manière à détacher le sel déshydraté et à éviter toute élévation de température sensible dans la liqueur.

Je vis, au bout de quelque temps, le sulfate de cuivre prendre une teinte bleuâtre qui se communiqua au liquide. Dans un autre appareil, le sulfate ferreux anhydre, qui est d'un blanc gris, prenait une teinte d'un vert sale. Il y avait donc bien hydratation lente des deux sels. Pendant quatre jours, à différentes reprises, j'agitai les liqueurs; il n'y eut point de cristallisation, même après plusieurs mois et même plusieurs années. L'hydratation est

Digitized by Google

excessivement lente ; les liquides et les poudres qui y sont en suspension conservent la même teinte pendant longtemps.

Le même appareil m'avait servi à démontrer le peu de fondement de cette autre assertion de M. Terreil [1] : « Tous les corps solubles dans les liqueurs sursaturées y déterminent la cristallisation lorsqu'on les y jette. » Du sulfate de soude en solution fut introduit dans le ballon B, ainsi que du sulfate ferreux ou du sulfate de cuivre dans le ballon A, comme il a été dit plus haut. Je portai à l'ébullition et je scellai à la lampe les deux tubes F et G successivement, mais sans dessécher les sels de fer et de cuivre. Le lendemain, une abondante cristallisation de sulfate ferreux se trouva dans le ballon A, et également une cristallisation de sulfate de cuivre dans le ballon A d'un appareil semblable au précédent, au-dessous d'une eau mère fort peu abondante de sulfate de fer et de sulfate de cuivre. Les liqueurs restant limpides par l'agitation, et toute strie ayant disparu, le sulfate de soude sursaturé fut mis en contact avec chacun des sels, après avoir décanté d'abord dans le ballon B les petites quantités d'eaux mères des ballons A. Les deux sulfates ne tardèrent pas à se dissoudre en partie, et cependant la liqueur ne cristallisa point comme l'avait annoncé M. Terreil.

Il faut, du reste, procéder avec la plus grande circonspection dans toutes les expériences de ce genre. Souvent des ballons mal préparés se prennent au bout de quelque temps, lorsque le liquide est amené en contact avec quelque point de leur paroi, et l'on est exposé à attribuer à un corps étranger un effet qui n'est dû qu'à une mauvaise disposition de l'expérience. J'ai vu cependant les liquides de ballons bien préparés se prendre au bout de quelques jours ; mais en examinant attentivement le point d'où semblait partir la cristallisation, je finissais par reconnaître une petite fissure en cet endroit ; le liquide avait donc

1 *Comptes-rendus*, 24 septembre 1860.

Digitized by Google

pu s'infiltrer par capillarité et venir cristalliser au dehors, et la cristallisation se propager à l'intérieur. D'autre fois, c'était la pointe trop fine du tube, à l'endroit du scellement, qui s'était cassée, et la rentrée de l'air avait pu déterminer la cristallisation.

C'est pour ces motifs qu'il faut proscrire d'une manière absolue tous les bouchons en liége dans ces sortes d'expérience, ou même les tampons en coton comme les employait M. Schröder; ils ne préservent que pendant un temps variable les liqueurs sursaturées, comme il le dit lui-même, lorsqu'il admet que la *force inductive* de l'air n'est jamais nulle; il aurait dû ajouter : la *force inductive* n'est jamais nulle lorsque les ballons ne sont pas bien bouchés; elle l'est toujours, au contraire, quand ils sont bien préparés et scellés à la lampe.

C. Examen spécial de l'influence de la glace a zéro sur les solutions sursaturées de sulfate de soude.

M. Terreil a également annoncé à l'académie [1] que « *un petit morceau de glace à zéro, introduit dans une solution sursaturée de sulfate de soude, fait cristalliser immédiatement.* » Comme M. Terreil n'a point décrit son mode d'opération, et qu'il n'a point indiqué s'il avait évité d'introduire de l'air ordinaire avec la glace, j'étais en droit de douter de l'exactitude de ce résultat; pour résoudre la question je disposai une expérience dans laquelle je produisais la glace dans l'appareil même.

Dans un ballon à col recourbé et large de 12 millimètres environ (*Pl. II*, *fig.* 11), j'avais introduit une solution de sulfate

1 *Comptes-rendus*, 24 septembre 1860.

Digitized by Google

de soude de concentration moyenne, et j'avais scellé l'extrémité A au chalumeau, après que tout l'air eut été chassé de l'appareil par l'ébullition. J'avais choisi une liqueur assez étendue pour qu'il ne s'y formât point de cristaux de sel à 7 équivalents d'eau par refroidissement.

Le ballon B fut complètement immergé dans un bain-marie [1] D chauffé vers 80 à 60 degrés, tandis que la branche AC fut maintenue dans l'eau froide. Je vis bientôt apparaître une couche de liquide en A ; quand elle atteignit 7 à 8 centimètres, je redressai le col du ballon après avoir enlevé celui-ci du bain-marie et l'avoir laissé refroidir quelque temps en le plongeant dans l'eau. Cette opération fut répétée sept à huit fois, de manière à bien laver tout l'intérieur de la branche AC, et à entraîner la moindre parcelle de sulfate de soude qui aurait pu être projetée pendant la première ébullition. La vapeur fut condensée une dernière fois, de manière à produire seulement quelques centimètres cubes d'eau distillée en A, puis l'appareil fut abandonné à lui-même pendant plusieurs jours, de manière à m'assurer que la sursaturation persistait. Alors je fis congeler l'eau réunie en A, en introduisant la branche AC dans un mélange de glace et de sel, en ayant soin, pour éviter la rupture du tube, de déterminer la congélation lentement par le bas. La glace fut ensuite détachée en chauffant légèrement l'extrémité A, de manière à obtenir un peu de liquide ; puis la branche AC fut placée dans de la glace fondante pendant trois ou quatre heures, afin d'être sûr que la glace formée dans le tube à basse température était bien réellement revenue à zéro. Enfin, après avoir

[1] Il faut bien se garder de chauffer à feu nu le ballon B, même lorsque la branche A est entourée de glace. En opérant ainsi j'ai failli être victime d'une explosion excessivement forte qui a littéralement pulvérisé tout l'appareil, cependant ce même ballon avait résisté déjà à un grand nombre d'opérations de ce genre. Cette explosion est analogue à celles qui ont été observées par M. Donny dans son travail sur la cohésion des liquides.

Digitized by Google

versé dans le ballon le peu d'eau formée et avoir agité pour rendre la masse homogène, je fis tomber le morceau de glace, qui pesait au moins 2 grammes, en le promenant à la surface du liquide sursaturé. Il ne tarda point à disparaître en se liquéfiant et sans provoquer de cristallisation. La même expérience répétée plusieurs fois dans ces mêmes conditions donna toujours les mêmes résultats. Ainsi, la glace ne fait point cristalliser la solution sursaturée de sulfate de soude, en tant que glace.

J'ajoute cette restriction, parce que si l'on s'écarte des conditions que je viens de rapporter, on peut à volonté faire ou ne pas faire cristalliser la solution. Si, par exemple, on ne prend pas la précaution de laver la branche AC à plusieurs reprises, il est possible qu'un peu de sulfate de soude entraîné en A fournisse, dans la glace ou à côté, par suite du froid produit par le mélange réfrigérant, un petit cristal de sel ordinaire; alors ce n'est plus seulement de la glace que l'on projette, et rien d'étonnant à ce que la cristallisation ait lieu. Le même effet pourrait se manifester encore, bien qu'on eût lavé suffisamment le tube, si l'on ne maintenait pas à zéro pendant longtemps la glace formée, et si le morceau projeté était très-gros; car la glace refroidie au-dessous de zéro par le mélange réfrigérant pourrait, en se dissolvant, abaisser la température de la dissolution au point de la faire prendre en masse; on sait qu'il suffit d'un froid de 8 degrés au dessous de zéro en un seul point de la liqueur pour déterminer immédiatement sa solidification.

Le même appareil peut servir indéfiniment, quand bien même le liquide aurait cristallisé; il suffit de dissoudre les cristaux en les chauffant légèrement vers 35 degrés, puis de placer l'appareil, redressé, dans un grand vase, la marmite d'un alambic, par exemple, et de le chauffer entièrement de nouveau à 100 degrés pendant une heure.

Digitized by Google

D. Action du sulfate de soude a 10 équivalents d'eau sur la solution sursaturée de sulfate de soude.

Les incertitudes qui pèsent, comme on a pu l'apprécier plus haut, sur les résultats donnés par les expérimentateurs qui ont essayé l'action des différents corps solides sur les solutions sursaturées sont tout aussi grandes lorsqu'ils emploient un cristal de sulfate de soude ordinaire. Il est difficile de décider si c'est bien le sulfate de soude qui fait cristalliser, ou si c'est l'air commun, ou des corps étrangers qui adhèrent au cristal.

Aussi, pour résoudre la question, et pour que l'on puisse affirmer que la présence d'un cristal à 10 équivalents d'eau détermine la cristallisation d'une solution sursaturée, il est absolument nécessaire de ne mettre en présence de cette dissolution que le cristal seul, en évitant la présence de l'air ordinaire, et des corps étrangers qui auraient pu se déposer à la surface de ce cristal. Ces conditions de l'expérience ont été réalisées de la manière suivante: je me servis d'un ballon à col très-long, étroit, et légèrement recourbé (*Pl. II*, *fig.* 12) contenant une solution sursaturée de sulfate de soude. Le col du ballon avait été scellé à la lampe quand la liqueur était en ébullition, de sorte que le ballon était vide d'air. On sait que, dans ces conditions, la cristallisation n'a pas lieu, même par l'agitation. En renversant le ballon, j'amenai du liquide à l'extrémité du col recourbé en A, et je fis prendre ce liquide en masse en plaçant cette extrémité dans un mélange réfrigérant; il se forma alors du sel à 10 équivalents d'eau. J'empêchai la cristallisation de se propager, en chauffant à la lampe les parois CD du col. De cette façon, les cristaux de sulfate de soude à 10 équivalents d'eau se trouvèrent isolés de la liqueur sursaturée contenue dans le ballon; ils en étaient séparés par une couche de sulfate de soude calciné, substance incapable de provoquer la cristallisation

Digitized by Google

quand bien même elle se serait hydratée ; je pus dès lors examiner leur influence sur la dissolution après un laps de temps convenable. Je reconnus qu'après vingt-quatre heures, aussi bien qu'après huit jours, la solution sursaturée se prenait en masse aussitôt qu'elle avait le contact des cristaux.

L'expérience réussit également bien avec des ballons dans lesquels le sulfate de soude est en présence de l'air calciné.

On peut donc regarder comme rigoureusement démontré que *la présence seule du sel à 10 équivalents d'eau détermine la prise en masse de la liqueur.*

CHAPITRE V.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX AGENTS PHYSIQUES, CHIMIQUES ET PHYSIOLOGIQUES SUR LES SOLUTIONS SURSATURÉES DE SULFATE DE SOUDE.

§ I. — *Agents physiques.*

A. Agents mécaniques.

Je rangerai dans cette catégorie : l'agitation (comprenant la rentrée brusque des gaz), la pression, les mouvements vibratoires, l'influence des corps poreux, l'influence des corps divisés, l'endosmose.

L'agitation et la pression, la rentrée lente ou brusque de l'air ou des gaz sont sans aucune influence sur la sursaturation, comme cela résulte de plusieurs expériences citées plus haut. Il en est de même des mouvements vibratoires exécutés dans la masse du liquide. Ainsi, j'ai constaté que l'état de sursaturation des solutions salines persistait en faisant passer pendant plusieurs

Digitized by Google

heures, avec des alternatives de repos, un courant d'air calciné amené dans le liquide par un tube étroit, et même quand l'introduction régulière de l'air occasionnait un mouvement vibratoire continu, assez intense pour produire un véritable son.

On arrive à la même conclusion en employant des corps poreux récemment calcinés et en les projetant au moyen de l'appareil décrit plus haut (*Pl. I*, *fig.* 9). Les corps qui ont été expérimentés sont : la pierre ponce, l'amiante, un fragment d'os brûlé et blanc, un fragment d'os calciné noir, le charbon de bois, le noir de fumée, l'éponge et le noir de platine.

J'ai examiné aussi l'influence des corps à un état de division extrême, tel que le charbon dans la fumée. Pour faire arriver de la fumée dans la solution sursaturée, je fis communiquer un ballon de sulfate de soude vide d'air avec l'appareil à projection simplifié en le privant des tubes en U qui renferment la pierre ponce ; je plaçai ensuite un peu de matière organique dans le tube en platine et en faisant le vide, puis en donnant accès à l'air, je fis rentrer en même temps de la fumée dans le ballon ; la liqueur qu'il contenait conserva indéfiniment sa limpidité en présence de la fumée.

L'action de l'endosmose a été étudiée au moyen de l'appareil suivant : plusieurs ballons de litre (*Pl. II*, *fig.* 13), contenant une solution chaude de sulfate de soude, furent fermés avec des bouchons en caoutchouc traversés par plusieurs endosmomètres à membrane animale contenant des solutions de gomme, de sucre et de chlorure de calcium. La tige de l'endosmomètre, percée dun trou en α, recourbée et un peu étranglée en B, venait s'engager en C dans le tube de l'appareil destiné à fournir de l'air calciné. Le liquide des ballons était porté à l'ébullition que l'on maintenait quelque temps, puis on laissait refroidir de manière à remplir l'appareil d'air calciné, on détachait alors le ballon par un jet de flamme en B, et on l'abandonnait à la température ordinaire.

Digitized by Google

Le liquide s'éleva dans les endosmomètres au-dessus du niveau RS, à des hauteurs variables suivant la nature de la substance employée; mais dans aucun il n'y eut de cristallisation en masse. A la longue, il se forma quelques cristaux de sel à 7 équivalents d'eau sur les endosmomètres. Après plusieurs jours, le niveau du liquide resta stationnaire en A.

Remarques importantes.

Plusieurs de ces appareils, fermés avec d'excellents bouchons en liége, furent abandonnés dans le laboratoire, et pendant longtemps ils résistèrent à toute cause de cristallisation. Au bout d'un an environ, ils étaient encore intacts; mais j'eus l'occasion d'observer des moisissures qui recouvraient la surface du liquide dans quelques-uns d'entre eux. Cette observation confirmait le fait analogue constaté par M. Jodin en 1860 [1].

Les moisissures ont pu se développer dans ces ballons, parce qu'ils contenaient un liquide complexe formé d'eau, de sulfate de soude, de matières sucrées, d'extrait de membranes animales, etc. Il est probable que, dans les ballons de M. Jodin, il y avait aussi quelques matières organiques azotées et des phosphates pouvant servir d'aliments à la végétation qu'il a signalée.

J'attachai un grand prix à cette observation, parce qu'elle me démontrait que des actes vitaux, tels que le développement et la vie d'organismes inférieurs, pouvaient se manifester dans une liqueur de sulfate de soude sursaturée, sans changer l'état de sursaturation. Il était donc probable qu'il ne fallait pas chercher la cause de la cristallisation dans les actes physiologiques. Cette observation me démontrait aussi : ou bien que j'avais pu, par l'ébullition, détruire la cause de cristallisation sans détruire toute cause de vie, ou bien que des influences extérieures

1 *Comptes-rendus*, p. 1143 ; 1861.

Digitized by Google

avaient amené des germes d'organismes vivants qui avaient pu manifester leur action avant la cause de la cristallisation subite des solutions de sulfate de soude.

Toutefois, la sursaturation n'a point persisté indéfiniment dans ces appareils. Après quinze ou dix-huit mois, j'ai trouvé, comme cela arrive ordinairement, les liqueurs prises en masse dans tous les ballons bouchés au liége.

B. Agents calorifiques.

L'action de la chaleur a déjà été examinée dans le Chapitre III.

J'ai démontré que la sursaturation cesse pour le sulfate de soude, quand sa température est portée exactement à 8 degrés au-dessous de zéro. Elle cesse également à 34 degrés, température à laquelle le sulfate de soude à 10 équivalents d'eau se transforme en sel anhydre. La sursaturation du sulfate de soude ne saurait donc exister qu'entre deux limites de température inférieure et supérieure qui sont — 8 et + 34 degrés.

C. Agents électriques.

Les expériences de Gay-Lussac, répétées par Lœwel, montrent que l'électricité ne fait point cesser la sursaturation. J'ai repris ces expériences en faisant passer dans le liquide ou à sa surface, en présence ou en l'absence de l'air calciné (*Pl. II*, *fig.* 14 et 15), un courant électrique ou une série d'étincelles à l'aide de la machine de Ruhmkorff; la sursaturation persista malgré les phénomènes de transport et de décomposition qui accompagnèrent l'action électrique. Quand l'étincelle eut passé pendant quelque temps, je vis se former sur l'un des électrodes un dépôt blanc qui était très-probablement du sulfate anhydre.

D. Agents lumineux.

Ils sont sans influence sur la sursaturation.

Digitized by Google

§ II. — *Agents chimiques.*

Les agents chimiques sont généralement sans influence sur la cristallisation quand ils ont été soustraits à l'action de l'air commun. J'ai examiné déjà la plupart d'entre eux dans les chapitres précédents. Aussi me bornerai-je à rappeler que les principaux gaz simples ou composés, le chlore, l'ozone même, l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque; les dissolvants, tels que l'eau, l'alcool, l'éther, l'alcool amylique, les huiles; la glace, les sels solubles, les sels hydratés ou les sels avides d'eau; les précipités naissants, tels que ceux d'alumine, de sulfure métallique; les principales substances organiques solubles ou insolubles, ont été tour à tour essayés, et toujours la sursaturation a persisté.

§. III. — *Agents physiologiques.*

Les substances organisées, celles des plantes formées ou en voie de formation, paraissent sans action sur les liqueurs sursaturées; c'est ce qui résulte des expériences de plusieurs observateurs et des miennes, exécutées soit à l'aide de l'appareil à projection que j'ai décrit plus haut, soit par d'autres méthodes. Voici quelles sont les principales substances qui ont été essayées :

1° Cellules du coton
2° Épiderme du grain d'orge } chauffés d'avance.
3° Intérieur du grain d'orge

4° Intérieur d'un fruit, d'une poire, non chauffé.

5° Spores et tiges du *Penicillium glaucum* développé sous une cloche à l'abri des poussières de l'air. Il nage à la surface et ne semble point mouillé.

6° Spores et tiges du même, projetées dans des ballons contenant un mélange de sucre et de sulfate.

Digitized by Google

7° Levûre de bière produite à l'abri de l'air ; elle est amenée au contact de la solution sursaturée par la disposition suivante (*Pl. II*, *fig.* 16) :

Le col recourbé d'un ballon à sulfate de soude A vient s'engager dans un caoutchouc qu'on peut serrer avec la pince B. Ce caoutchouc est solidement fixé au col et au tube effilé et recourbé qui le termine, et qui traverse de part en part le bouchon du ballon H. La pointe recourbée C se trouve en face d'une tige métallique ED, élargie en D et pouvant tourner autour de son axe. Un tube recourbé RF vient s'engager dans le caoutchouc SL et met le ballon H en communication avec l'appareil destiné à fournir de l'air calciné. Le ballon à sulfate de soude est vide d'air, et son extrémité C vient plonger dans le ballon H, où l'on a placé de l'eau de levûre, du sucre. On a fait bouillir ce liquide fermentescible et on a fait rentrer par le tube LFR de l'air calciné ; un compresseur a permis de fermer le caoutchouc SL. Après plusieurs jours, le liquide du ballon H étant parfaitement limpide, on desserre le compresseur et l'on projette par l'ouverture L une petite cartouche contenant de la levûre de bière, puis enfin on adapte au caoutchouc SL un tube abducteur plongeant dans l'eau. La fermentation ne tarde pas à se déclarer, et au bout de quelques jours, quand elle est bien en train, on casse la pointe recourbée C en tournant la tige ED, et en appuyant sur la pince B, on fait entrer un peu du liquide à l'intérieur du ballon A et on abandonne l'appareil. Il n'y a point de cristallisation, même après plusieurs jours. On met fin à l'expérience en faisant rentrer l'air en A : il y a cristallisation. Au microscope, on distingue quelques rares globules de levûre dans la masse de cristaux.

8° Cellules en voie de formation. Voir les expériences de M. Jodin, et les observations citées plus haut à l'examen de l'endosmose.

Digitized by Google

9° Miasmes qui se dégagent des corps en putréfaction. Voici la disposition qui fut adoptée pour les mettre en présence de la solution sursaturée de sulfate de soude (*Pl. II*, *fig.* 17) :

Un flacon à deux tubulures A contenait un peu de gluten humide. Dans la tubulure B se trouvait un bouchon en caoutchouc dans lequel passait l'extrémité recourbée du ballon C renfermant une solution sursaturée de sulfate de soude. Dans l'autre tubulure D se trouvait également un bouchon en caoutchouc, dans lequel passait un tube de verre qui d'une part était en communication avec un tube barométrique E, et d'autre part avec la partie de l'appareil à projection qui permettait de faire le vide dans le flacon et d'y laisser rentrer de l'air calciné. Après avoir fait plusieurs fois le vide qui se maintint parfaitement et après avoir chaque fois laissé rentrer de l'air calciné, je détachai à la lampe la partie gauche de l'appareil par un jet de flamme appliqué en F. Le gluten ne tarda pas à entrer en pleine putréfaction; après quelques jours, des gaz se dégageaient abondamment en H; alors je cassai la pointe du ballon en appuyant à faux en B; il y eut rentrée brusque des gaz du flacon A, et je n'observai point de cristallisation. L'appareil tenait bien le vide, car le niveau du mercure qui était remonté en G resta stationnaire. Après cinq jours, comme aucune modification apparente ne s'était produite, je détachai, par un jet de flamme en I, le ballon et le flacon, et, en les renversant et en les secouant, je fis tomber sur les parois du flacon un filet de liquide qui cristallisa immédiatement; je pus ainsi constater que le gaz du flacon, qui prenait la place du sulfate de soude, ne le faisait point cristalliser. La liqueur demeura parfaitement limpide dans le ballon. En ouvrant le flacon, je reconnus que le gluten était en pleine décomposition par l'odeur putride qui s'en dégageait.

Ainsi les gaz et toutes les substances miasmatiques qui se

Digitized by Google

dégagent du gluten en putréfaction ne font point cristalliser le sulfate de soude, et pourtant il y a sur les parois quelque agent qui détermine la cristallisation.

Conclusions déduites des cinq Chapitres qui précèdent.

De tout ce qui précède, il est permis de conclure que :

I. La sursaturation, telle que je l'ai définie, est comprise, pour le sulfate de soude, entre les limites de température de — 8 et de + 34 degrés.

II. Aucun agent physique, chimique (à l'exception d'un seul) ou physiologique ne fait cesser la sursaturation du sulfate de soude au-dessus de — 8 degrés.

III. Parmi tous les corps de la nature soustraits à l'influence de l'air commun, et ne pouvant occasionner un abaissement de température de 8 degrés au-dessous de zéro par leur contact avec une solution sursaturée de sulfate de soude, il n'y en a *qu'un seul* qui fasse cristalliser immédiatement ces mêmes solutions : *c'est le sulfate de soude à* 10 *équivalents d'eau.*

Reste maintenant à déterminer le mode d'action spécial de l'air ordinaire sur les solutions sursaturées : c'est ce qui fait l'objet du chapitre suivant.

Digitized by Google

CHAPITRE VI.

COMMENT L'AIR ORDINAIRE AGIT SUR LES SOLUTIONS SURSATURÉES. ACTION DES PRINCIPAUX AGENTS SUR LES POUSSIÈRES QUI ONT LA PROPRIÉTÉ DE FAIRE CRISTALLISER CES MÊMES SOLUTIONS.

§ I. — *L'air n'offre pas avec continuité la cause de la cristallisation des solutions sursaturées.*

Dans le but de faire sortir de l'état d'incertitude et de mystère dont elle était entourée jusqu'à présent l'influence de l'air sur les solutions sursaturées, j'ai institué une série d'expériences destinées à fournir par leur précision des résultats définitivement acquis à la science. La tâche m'était rendue facile ; je n'avais qu'à prendre pour modèle les remarquables travaux de M. Pasteur sur les générations spontanées, et à reproduire les expériences si précises et si rigoureuses de ce savant, en remplaçant le liquide fermentescible des ballons dont il se servait, et dans lequel le vide était fait par ébullition, par des solutions sursaturées de différents sels. Je me contenterai de rapporter les principales expériences que j'ai faites sur ce sujet.

Expérience des ballons à cols sinueux.

Si l'on introduit une dissolution chaude de sulfate de soude dans des ballons à cols sinueux (*Pl. II, fig.* 18 *et* 19), et si l'on porte le liquide à l'ébullition pendant quelque temps en tenant d'abord les cols relevés, de manière que la vapeur d'eau condensée fasse retomber dans l'intérieur la solution saline adhérente aux parois, puis, qu'après avoir fait sortir abondamment la vapeur d'eau par l'extrémité ouverte, on laisse refroidir lentement l'appareil, on constate que dans ces conditions, les

Digitized by Google

solutions salines peuvent se maintenir très-longtemps à l'état de sursaturation. Ainsi, je conserve depuis 1860 de semblables ballons qui ont été souvent maniés et transportés d'un lieu à un autre en subissant toutes les variations de température des saisons qui n'ont produit d'autre effet que de permettre au liquide de déposer des cristaux de sulfate de soude à 7 équivalents d'eau ou de dissoudre ceux qui s'étaient formés.

Autre expérience.

Si l'on casse la pointe d'un ballon contenant du sulfate de soude maintenu à l'état de sursaturation en présence de l'air calciné, et si l'on amène le liquide en contact avec l'air ordinaire par une surface de 1 centimètre carré environ, il arrive dans bien des cas, surtout dans une atmosphère tranquille, que la liqueur ne cristallise pas pendant très-longtemps. On peut même faire sortir au dehors une goutte de liquide qui reste parfaitement limpide dans l'air. Au bout d'un temps variable, tout se prend en masse. L'agitation de l'air avec la main favorise beaucoup la cristallisation.

Expérience sur un air non agité.

Je fis communiquer avec l'intérieur d'un flacon de plusieurs litres, sec et contenant de l'air ordinaire, la pointe d'un ballon, rayée d'avance, et passant à travers un bouchon en caoutchouc qui fermait hermétiquement le flacon, puis j'abandonnai l'appareil au repos pendant au moins vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, je cassai la pointe du ballon en l'appuyant à faux contre la tubulure, et je vis l'air du flacon rentrer brusquement dans le ballon où le vide avait été fait par l'ébullition, en passant à travers le liquide qui conserva sa transparence. Chaque goutte de liquide qui tombait sur la paroi du flacon se

Digitized by Google

prenait en masse ; il se forma à la longue une véritable stalagmite de sulfate de soude cristallisé sur le fond du flacon, les variations de la température ambiante déterminant la sortie du liquide. Cette même expérience dure encore depuis 1860, sans que le liquide ait perdu sa limpidité ; la stalagmite dans le flacon a maintenant 1 décimètre de hauteur, et l'appareil offre la disposition représentée (*Pl. II*, *fig.* 20)[1]. L'air qui est rentré successivement dans le ballon à travers la solution, et qui n'a pas la propriété de la faire cristalliser, est de l'air ordinaire ; il n'a été modifié ni par le feu ni par le tamisage, circonstances qui, comme on le sait, lui font perdre cette même propriété ; toute la différence qu'il présente avec l'air ordinaire pris à côté de lui, et qui fait cristalliser, c'est qu'il a été abandonné à lui-même pendant vingt-quatre heures environ. La cause de la cristallisation n'est donc plus dans cet air; elle s'y trouvait primitivement, et l'expérience nous montre qu'elle est maintenant sur les parois du flacon ; évidemment cette cause est localisée dans l'air, et elle réside dans quelque poussière qui a dû se déposer.

On objectera peut-être que l'air est confiné dans cette expérience, et que, dans celles qui précèdent et dans celle-ci, l'air

[1] Cette expérience permet d'isoler les cristaux transparents qui prennent naissance assez fréquemment dans les solutions sursaturées de sulfate de soude et que Lœwel considère comme renfermant 7 équivalents d'eau. On peut, en effet, par des secousses répétées, enlever complètement d'un ballon tout le liquide qu'il renferme, et en le transportant, l'ouverture en bas, dans un autre flacon contenant de l'acide sulfurique, faire égoutter les cristaux de l'hydrate dans un air desséché.

J'avais disposé deux expériences de ce genre, l'une avec du sulfate de soude, l'autre avec du sulfate de magnésie, pour vérifier si réellement les cristaux avaient bien la composition que leur assigne Lœwel. Les cristaux sont restés très-longtemps transparents et ils étaient devenus parfaitement secs ; mais l'expérience ayant été prolongée au-delà du terme qu'elle aurait dû atteindre, ces cristaux ont fini par s'effleurir. J'ai donc dû admettre, dans ce travail, les formules données par Lœwel, sauf vérification ultérieure.

Digitized by Google

rentre dans les ballons avec des mouvements lents qui pourraient bien être la cause même de la cristallisation; les expériences suivantes sont destinées à mettre fin à toute réplique.

Expériences sur l'air ordinaire pris dans des circonstances diverses.

Depuis 1860, j'ai soumis des solutions de sulfate de soude contenues dans des ballons où le vide avait été fait par ébullition de la liqueur, à l'action de l'air ordinaire recueilli dans des circonstances très-diverses, en prenant des précautions analogues à celles qui sont recommandées par M. Pasteur dans son travail sur les générations spontanées. Voici comment j'ai opéré le plus ordinairement :

Arrivés au lieu de leur destination, les ballons, malgré le nettoyage qu'ils avaient subi après leur préparation faite comme il a été dit au § III du chapitre IV, étaient lavés par immersion complète pendant plusieurs heures dans de grandes cuves remplies d'eau. L'extrémité du col du ballon encore humide était rayée avec une lame tranchante d'acier mouillée, et les ballons subissaient un nouveau lavage avant d'être transportés à l'endroit où je devais opérer. Je prenais alors la précaution de changer les vêtements qui m'avaient servi pendant ces différentes manipulations, afin d'éviter les poussières de sulfate de soude qui auraient pu provenir des emballages. La prise d'air se faisait en élevant le ballon au-dessus de la tête dans une direction opposée au vent et en brisant la pointe avec une pince de fer à branches polies, construite spécialement pour cet usage, que je retirais de l'eau au moment de m'en servir. Comme on éprouve de très-grandes difficultés à sceller à la lampe, en plein air, les ballons que l'on a intérêt à conserver, je me bornais à les boucher, aussitôt après les avoir ouverts, avec de la cire ramollie par l'essence de térébenthine que je conservais sous l'eau. Ce mode

Digitized by Google

de scellement provisoire m'a rendu les plus grands services et n'a jamais compromis aucun des résultats de l'expérience. Les ballons étaient ensuite maintenus verticalement jusqu'au scellement définitif fait à la flamme de l'éolipyle.

Je n'entrerai point ici dans le détail des nombreuses expériences que j'ai faites sur ce sujet (1); il me suffira de dire que sur deux cent quatre-vingt-sept ballons qui ont été ouverts depuis 1860 dans des circonstances très-diverses, il y en a eu cent trente-deux dans lesquels l'arrivée brusque de l'air ordinaire n'a point déterminé de cristallisation immédiate. Tantôt la rentrée subite de l'air faisait prendre en masse toute la liqueur; tantôt il semblait qu'elle devait conserver sa limpidité; mais au bout de peu de temps elle se prenait par un ou plusieurs points d'où la cristallisation rayonnait dans toute la masse; d'autres fois, ce n'était qu'après le scellement des ballons que la liqueur cristallisait; quelquefois encore, le phénomène se produisait seulement quelques jours après cette dernière opération. J'ai pu conserver jusqu'ici la plupart de ces cent trente-deux ballons, dans lesquels la liqueur s'est maintenue limpide pendant plusieurs années, à l'exception d'un petit nombre cassés par accident et d'un plus petit nombre dans lesquels la cristallisation s'est opérée peu de temps après le retour.

« Ce mode d'expérimentation me paraît aussi simple (2) qu'irréprochable pour démontrer que l'air ambiant n'offre pas, à beaucoup près avec continuité, « *la cause de la cristallisation des liqueurs sursaturées,* » et qu'il est toujours possible de prélever dans un lieu et à un instant donné un volume considérable d'air

1 *Voir*, pour plus amples renseignements, un mémoire ayant pour titre : *De la dissémination du sulfate de soude dans l'air de localités diverses*, publié dans ce volume à la suite de ce premier mémoire.

2 Je me sers à dessein des termes mêmes employés par M. Pasteur dans son Mémoire sur la doctrine des générations spontanées.

Digitized by Google

ordinaire, n'ayant subi aucune altération physique ou chimique, et néanmoins tout-à-fait impropre à *provoquer la cristallisation* dans une liqueur *à l'état de sursaturation.* »

§ II. — *L'air provoque la cristallisation des solutions sursaturées par ses poussières.*

On pourrait aller plus loin, et déduire des expériences qui précèdent et des anciennes expériences de Lœwel sur le retard apporté à la cristallisation du sulfate de soude exposé à l'air dans des tubes de différents diamètres (1), que la cause de la cristallisation doit résider dans quelque poussière solide tenue en suspension dans l'air ; mais, pour éviter toute objection, j'ai cru devoir faire la démonstration directe de ce fait important, et je pense avoir atteint le but que je m'étais proposé à l'aide de l'expérience suivante.

Je calcinai au rouge, dans un creuset de platine, une certaine quantité d'amiante, que je divisai en deux portions ; chacune d'elles, revenue à la température ordinaire, n'exerçait aucune action sur la solution sursaturée de sulfate de soude.

Sur la première, contenue dans un tube de verre calciné, je fis passer, un courant d'air ordinaire, pendant douze heures environ, à l'aide d'un aspirateur. Sur la seconde, disposée comme la première, je fis passer, au moins pendant le même temps, un courant d'air calciné, en disposant l'appareil pour que l'air arrive froid sur l'amiante, après avoir été tamisé à travers une colonne de pierre ponce de 80 centimètres de longueur. La première portion mise en contact avec une solution sursaturée de sulfate de soude, à l'aide de l'appareil à projection (*Pl.* I, *fig.* 9)

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIX, p. 105 et suiv.

Digitized by Google

décrit plus haut, en détermina instantanément la cristallisation, et je vis les cristaux prendre naissance sur les brins d'amiante et de là se propager rapidement dans toute la masse. La seconde portion ne fit nullement cristalliser la solution saline, même après avoir prolongé pendant soixante-douze heures le passage de l'air calciné et refroidi.

Que conclure de là ? Puisque tout est semblable dans ces deux expériences disposées pour ainsi dire parallèlement, si ce n'est que dans l'une on a de l'amiante sur laquelle on a fait passer de l'air ordinaire, tandis que dans l'autre, l'amiante a été soumise au passage de l'air calciné ; puisque ni l'amiante ni le petit tube de verre qui la contient n'ont d'action sur les dissolutions salines sursaturées, il faut bien admettre que l'air ordinaire a dû déposer sur l'amiante quelque substance solide qui possède la propriété de faire cesser l'état de sursaturation des solutions salines ; cette substance détruite ou modifiée par le feu, se rencontre dans les poussières tenues en suspension dans l'air et qui se déposent à la surface des corps maintenus en contact avec lui pendant un temps convenable. Cela explique pourquoi les corps exposés à l'air pendant un certain temps ne déterminent la cristallisation que par le contact de leur surface avec les liqueurs sursaturées.

On peut arriver au même résultat en exposant simplement à l'air la première portion d'amiante préalablement calcinée, tandis que la seconde reste enfermée pendant le même temps dans un vase scellé à la lampe, en présence de l'air calciné et froid. Au bout de vingt-quatre heures, j'ai vu que la première portion faisait toujours cristalliser le sulfate de soude ; jamais la seconde ne produisait cet effet, quelle que fût la durée du contact de l'air calciné et malgré l'agitation que j'imprimais de temps à autre au tube dans lequel l'amiante était placée.

Il résulte de ces expériences et de celles qui ont été décrites dans les premiers chapitres de ce travail, que la cause de la

Digitized by Google

cristallisation des solutions sursaturées « est uniquement due aux particules solides en suspension dans l'air. Gaz, fluides divers, électricité, magnétisme, ozone, choses connues ou choses occultes, il n'y a absolument rien dans l'air atmosphérique ordinaire qui, en dehors de ses particules solides, soit la condition [1] » de la cristallisation des liqueurs sursaturées.

§ III. — *Nature et mode d'action des poussières de l'air qui font cristalliser les solutions sursaturées.*

Reste maintenant à déterminer quelle est la nature et le mode d'action de cette substance solide, cause des phénomènes dont il s'agit. Pour résoudre la question, j'ai d'abord recueilli une certaine quantité des poussières de l'air et je les ai ensuite soumises à l'action de différents agents. Voici comment j'ai opéré.

Pour recueillir les poussières de l'air, je me servais d'un aspirateur à bascule à deux réservoirs ; l'un, d'une capacité de 10 litres, en se vidant dans l'autre, forçait l'air à passer sur une bourre d'amiante calcinée, placée dans un tube court de verre de 15 millimètres de diamètre, qui établissait la communication entre l'air extérieur et l'aspirateur. L'air sur lequel j'ai opéré était pris dans la cour de la Faculté des Sciences de Lille ; de temps à autre, les filaments de la bourre d'amiante étaient remaniés avec des pinces en métal, afin que tous les brins fussent imprégnés de la même façon ; je ne faisais jamais passer moins de 2000 litres d'air sur les bourres avant de les employer. J'avais fait choix de l'amiante calcinée comme support des poussières, parce que cette substance, inactive sur les solutions sursaturées, se divise facilement en filaments fins, élastiques, résistant aux dissolvants et aux agents chimiques les plus énergiques.

[1] M. Pasteur, *loc. cit.*

Digitized by Google

Le procédé que j'ai employé pour mettre en contact avec les solutions sursaturées ces poussières de l'air, qui avaient subi des influences déterminées, est très-simple. Avec ces bourres de 15 millimètres de diamètre environ dont il vient d'être question, je confectionnais d'autres bourres beaucoup plus petites, en ayant le soin de prendre des filaments en différents points de la grosse bourre. Chacune de ces petites bourres était divisée en deux parties aussi homogènes que possible, lesquelles étaient introduites dans de très-petits tubes de verre, dont les bords faisant légèrement saillie à l'intérieur pouvaient retenir les filaments d'amiante. L'une d'elles était destinée à l'expérience; l'autre composée dans des conditions aussi identiques que possible, servait à une contre-épreuve qui a toujours été faite dans les expériences que je vais rapporter. Ces bourres ou cartouches, contenant les poussières de l'air, étaient mises en contact avec les solutions salines à l'aide de l'appareil à projection (*Pl. I*, *fig.* 9) décrit plus haut.

Action des agents chimiques gazeux sur les poussières de l'air qui font cesser la sursaturation.

Je me suis borné à examiner l'action des agents chimiques gazeux les plus énergiques, tels que le chlore, le brome en vapeur, l'iode en vapeur sur les poussières de l'air qui ont la propriété de faire cristalliser les solutions sursaturées. Dans ce but, je fis passer un courant du gaz ou de la vapeur dont je voulais déterminer l'action sur plusieurs petites cartouches placées dans un tube de verre préalablement chauffé; puis ce tube était scellé aux deux bouts. L'appareil à projection (*Pl. I*, *fig.* 9) ayant été rempli d'air calciné, j'ouvris le tube scellé à une de ses extrémités, que j'introduisis rapidement dans la branche H du tube en U, désigné par I, en inclinant un peu

Digitized by Google

cette branche. Après avoir refermé l'appareil à projection, je fis passer la cartouche dans le tube en U. J'introduisis dans le tube P la cartouche d'essai correspondante qui avait été mise en réserve, puis, le vide étant fait, je projetai la première dans la solution sursaturée ; je reconnus qu'elle faisait toujours cristalliser la liqueur, quel que fut le gaz employé.

Action des dissolvants sur les poussières de l'air qui font cesser la sursaturation.

Pour déterminer cette action des dissolvants, je plaçais pendant quelques heures, quelques jours même, une des petites cartouches préparées comme il vient d'être dit dans le dissolvant, la cartouche d'essai toute semblable étant mise en réserve; puis j'introduisais rapidement, et en l'abritant, la première encore mouillée dans le tube I et la seconde dans le tube P de l'appareil à projection *(Pl. I, fig.* 9). Je faisais le vide plusieurs fois et je laissais rentrer à chaque opération de l'air calciné et sec, afin de sécher la cartouche encore imprégnée du dissolvant, puis je la projetais dans le ballon X. Si, par suite du dissolvant employé, la cartouche ne faisait pas cristalliser immédiatement, je faisais le vide pour retirer l'air du petit tube afin de forcer le liquide à y pénétrer, puis je détachais le ballon X à la lampe, pour le mettre en réserve ; je le remplaçais immédiatement par un autre ballon, dans lequel je projetais la cartouche d'essai du tube P, qui, dans toutes les expériences, a toujours provoqué la cristallisation. Je reconnus ainsi que les petites bourres d'amiante, même après un séjour de cent heures dans 1 décilitre environ d'alcool, d'éther, d'alcool amylique, conservaient la propriété de faire cristalliser les solutions sursaturées de sulfate de soude, sinon immédiatement, du moins après quelques minutes, lorsque le liquide les avait mouillées ; et en ne perdant

Digitized by Google

point l'appareil de vue, je reconnus très-nettement que la cristallisation partait tout à coup de l'intérieur du tube, pour se propager de là avec une sorte d'expansion rayonnante dans toute la masse. Les mêmes bourres, après un séjour de quelque temps dans l'eau, devenaient absolument impropres à provoquer la cristallisation.

Ainsi donc l'eau enlève aux corps la propriété de faire cristalliser le sulfate de soude, ce que ne font ni l'alcool, ni l'éther, ni l'alcool amylique.

Action de la chaleur sur les poussières de l'air qui font cesser la sursaturation.

L'appareil (*Pl. I, fig.* 9) étant disposé comme précédemment, j'introduisis une des cartouches contenant les poussières de l'air en I et la cartouche d'essai correspondante en P, puis je chauffai, à l'aide d'un bain liquide, la première à la température voulue. Un thermomètre *t* plongeait dans le bain, ainsi qu'un autre thermomètre *t'* placé à côté dans un tube fermé par un bout, plein d'air, de même diamètre que le tube I. J'ai reconnu par expérience qu'il faut environ dix minutes pour que le thermomètre *t'* prenne la température du bain donnée par le thermomètre *t*. La température du bain fut maintenue aussi constante que possible, et après une heure au moins la cartouche fut projetée dans la solution sursaturée. Pendant cet intervalle de temps, le vide était fait plusieurs fois, et il était suivi de rentrées d'air desséché par son passage sur la colonne de pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique du tube E.

De deux séries d'opérations faites, l'une en abaissant successivement la température du bain, l'autre en l'élevant sans cesse, j'ai pu conclure avec la plus grande certitude et d'après des expériences répétées que les poussières de l'air chauffées dans

Digitized by Google

le vide sec à 34 degrés pendant un certain temps, une ou deux heures environ, cessent de faire cristalliser les solutions sursaturées de sulfate de soude avec lesquelles on les met en contact après qu'elles sont revenues à la température ordinaire, et que à 33°, 5 elles possèdent encore cette propriété.

Les faits contenus dans ce chapitre démontrent que la cause de la cristallisation des solutions sursaturées de sulfate de soude exposées à l'air commun est localisée dans les poussières de l'air; que c'est quelque substance solide, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, l'éther, etc., qui est détruite ou modifiée à la température de 34 degrés.

Ce sont précisément là les caractères du sulfate de soude à 10 équivalents d'eau : ce sel est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, l'éther, fusible à 34 degrés ; il perd son eau à cette température et devient alors impropre à provoquer la cristallisation.

Évidemment la cause de la cristallisation des solutions sursaturées de sulfate de soude n'est autre que le sulfate de soude à 10 équivalents d'eau, et si les poussières de l'air font cesser la sursaturation, c'est qu'elles contiennent ce sel, le seul, comme nous l'avons établi plus haut, qui, parmi tous les corps de la nature, possède cette propriété. Ces poussières n'agissent plus après avoir été chauffées dans le vide sec à 34 degrés ou après avoir subi le contact de l'eau, parce que c'est précisément dans ces conditions que le sulfate de soude à 10 équivalents d'eau qu'elles renferment se décompose et devient incapable de faire cesser la sursaturation ou bien se dissout.

Les expériences analogues faites sur le sulfate de magnésie viennent confirmer pleinement et entièrement cette conclusion. Pour ce sel, la sursaturation n'est plus comprise entre les mêmes limites de température; la limite inférieure est au-dessous de — 20 degrés; la limite supérieure est vers + 108 degrés. C'est vers 108 degrés qu'il faut chauffer les poussières de l'air pour

Digitized by Google

leur faire perdre la faculté de faire cristalliser les solutions de sulfate de magnésie ; à 105 degrés elles la possèdent encore (1). Or, c'est précisément à cette température que le sulfate de magnésie fond, perd son eau et devient impropre à provoquer la cristallisation. Il suit donc de là que la cause de la cristallisation des solutions sursaturées de sulfate de magnésie n'est autre que le sulfate de magnésie lui-même. Il est très-probable qu'il en serait de même pour les autres sels qui ont la propriété de donner des liqueurs sursaturées.

Conclusions générales déduites de ce travail.

I. La sursaturation pour le sulfate de soude est comprise entre les limites de température de — 8 degrés et + 34 degrés.

II. Ces limites varient avec les différents sels qui ont la propriété de fournir des solutions sursaturées ; ainsi, pour le sulfate de magnésie, elles sont comprises au minimum entre — 20 degrés et + 108 degrés.

III. Parmi tous les corps de la nature, il n'y en a qu'un seul

[1] La cristallisation des solutions sursaturées de sulfate de magnésie, sous l'influence des poussières de l'air, présente une particularité fort intéressante. Lorsque l'on projette dans une de ces solutions une petite bourre chargées des poussières de l'air aptes à provoquer la cristallisation, on constate que la liqueur ne se prend pas de suite comme cela a lieu pour le sulfate de soude. En observant attentivement, on voit, après sept à huit minutes, de petits cristaux naître dans l'intérieur de la cartouche sur les filaments d'amiante ; ces petits cristaux se propagent dans le tube, puis disparaissent ; ils sont dissous probablement par l'élévation de température qui accompagne leur formation. On voit en effet des stries à l'orifice de la cartouche, bientôt ils reparaissent sous forme de petites aiguilles très-fines qui ne tardent pas à se répandre dans toute la liqueur, dont elles déterminent la prise en masse avec élévation de température.

Digitized by Google

qui ait la propriété de faire cristalliser les solutions sursaturées de sulfate de soude, c'est le sulfate de soude à 10 équivalents d'eau.

Une conclusion analogue s'applique très-probablement aux autres sels ; elle se vérifie pour le sulfate de magnésie.

IV. La cause de la cristallisation des solutions sursaturées de sulfate de soude exposées à l'air est due à la présence de petits cristaux de sulfate de soude à 10 équivalents d'eau dans les poussières de l'air.

Les différentes dissolutions sursaturées se prennent en masse à l'air, très-probablement lorsqu'elles ont le contact d'une parcelle d'un hydrate de la substance dissoute, comme cela a lieu pour le sulfate de magnésie.

V. Le sulfate de soude existe normalement dans l'air, en quantité variable suivant les circonstances.

VI. De là une nouvelle méthode analytique d'une sensibilité extrême, plus grande même que celle de l'analyse spectrale dans certains cas, pour reconnaître des espèces minérales, soit dans l'air, soit dans différents corps solides, par l'emploi comme réactif des solutions sursaturées.

Digitized by Google

Digitized by Google

Explication des figures des planches I et II.

Pl. I, fig. 1. — Tube thermométrique à réservoir cylindrique, ayant 15mm de diamètre sur 10 à 15c de longueur, rempli d'eau à 0° jusqu'à la naissance de la tige en B.

Pl. I, fig. 2. — Tube analogue au précédent contenant un petit bout de tube de verre *mn*.

Pl. I, fig. 3. — Tube analogue au précédent, mais rempli seulement d'eau à 0° jusqu'en H.

Pl. I, fig. 4. — *Appareil servant à déterminer exactement la limite inférieure de la sursaturation.*

A C. Tube de verre scellé à la lampe, plein d'air calciné ou vide d'air.

T. Thermomètre placé à l'intérieur du tube A C. Le zéro est beaucoup au-dessus du réservoir.

A C Solution sursaturée de sulfate de soude, avec quelques cristaux en A de sel à 7 équivalents d'eau.

E F. Terrine avec mélange réfrigérant arrivant seulement jusqu'en B.

Pl. I, fig. 5, 6, 7. — *Appareils destinés à déterminer l'influence des gaz sur la sursaturation.*

Pl. I, fig. 5. — A B C. Ballon à col recourbé, scellé à la lampe, contenant une solution sursaturée de sulfate de soude dans lequel le vide a été fait par l'ébullition.

A. Pointe légèrement recourbée du col du ballon, portant un trait de lime en α.

D. Flacon de Woolf, avec tube droit plongeur G et tube abducteur E.

F. Cuve à l'eau.

Digitized by Google

H. Matière destinée à produire le gaz.

Primitivement le flacon est complètement rempli d'eau. Les bouchons qui le ferment sont en caoutchouc.

PL. I FIG. 6. — A B C. Ballon analogue à celui de la fig. 5.

D. Flacon plein du gaz sur lequel on veut opérer.

PL. I, FIG. 7. — A B C. Ballon analogue à ceux des fig. 5 et 6.

D. Flacon dans lequel se produit du gaz ammoniac sec.

G H I. Tube abducteur de 90 cent. de long.

K. Cuve à mercure.

L. Eprouvette contenant un peu d'eau à la partie supérieure.

E. Support avec anneau plat en fer.

F. Petite lampe à gaz.

PL. I, FIG. 8. — *Appareil servant à déterminer l'influence des chauffés puis refroidis, sur la sursaturation.*

A B C. Ballon à sulfate de soude dont le col recourbé vient s'engager dans un tube en caoutchouc C E, que l'on peut fortement serrer à l'aide du compresseur en cuivre I D, portant deux vis de pression.

E F. Tube de verre étiré en pointe en F, venant s'engager dans le caoutchouc C E et passant dans le bouchon en caoutchouc M.

F. Cornue en verre contenant un liquide chauffé à l'aide du fourneau à gaz. L.

G. Récipient à deux tubulures, refroidi par l'eau de la terrine N.

H. Tube de verre légèrement étranglé communiquant avec le tube en platine de l'appareil K destiné à produire de l'air calciné.

PL. I, FIG. 9. — *Appareil à projection.*

A B. Tube en platine avec spirale de même métal à l'intérieur.

C C'. Calorifère à gaz.

D. Plaque circulaire de terre cuite servant d'écran. (Coupe).

Digitized by Google

B. Extrémité du tube en platine entourée d'une mèche de coton sur laquelle tombe un filet d'eau arrivant par le robinet *r* et s'écoulant en Z.

E. Tube en U de 1 m. environ de développement, contenant de la pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique concentré ou d'eau.

e e'. Grande éprouvette pleine d'eau froide destinée à maintenir le tube E à la température ordinaire.

F, F', F''. Pièce en cuivre à trois robinets R, R', R'', permettant de faire le vide dans l'appareil à l'aide de la machine pneumatique W, ou d'y laisser rentrer de l'air calciné.

Y. Tube en U reliant les pièces F' et F'' dans lesquelles il est mastiqué.

F. Plaque de cuivre portant à ses extrémités deux collets dans lesquels les pièces F' et F'' peuvent glisser à frottement doux.

G H. Tube en caoutchouc s'ouvrant facilement en H.

a b. Bain liquide soutenu par le support *c d* et chauffé par la lampe à gaz *l*.

I. Tube en U.

m n. Petite cartouche introduite dans le tube I par H.

t. Thermomètre à mercure plongeant dans le bain.

t'. Thermomètre à mercure placé dans un tube fermé à un bout, de même diamètre que le tube I.

f g. Autre bain liquide soutenu par le support *u v*, chauffé au besoin par la lampe à gaz *l'*.

P. Tube en U.

p q. Cartouche d'épreuve ; elle est introduite par l'extrémité *i* du tube en caoutchouc Q, fermé à l'aide du compresseur à vis K.

X V. Ballon à sulfate de soude vide d'air, scellé à la lampe. La pointe a été rayée à la lime en *α*.

M S T. Tube en caoutchouc de gros diamètre servant de réservoir aux fragments de verre provenant des cols des ballons X, fermé par un compresseur T.

K. Pièce en cuivre à quatre branches, formée par des tubes soudés et communiquant :

1° par le caoutchouc L L' avec le tube I ;

2° par le caoutchouc N N' avec le tube P ;

Digitized by Google

3° en M, avec le réservoir en caoutchouc M S T ;

4° par le caoutchouc O U avec le ballon X.

S_1, S_2, S_3, S_4, S_5. Traverses en bois auxquelles sont fixés les fils de fer destinés à supporter les parties mobiles de l'appareil.

PL. I, FIG. 10. — *Autre appareil à projection pour les corpes solubles.*

A, B. Ballons de 250 cent. cubes de capacité environ, soudés en C.

E G, D F. Tubes de verre légèrement étranglés, soudés perpendiculairement aux cols des ballons.

PL. II, FIG. 11. — *Appareil servant à déterminer l'influence de la glace sur la sursaturation.*

B C A. Ballon à sulfate de soude, vide d'air, scellé à la lampe, à col large recourbé.

D. Bain-marie chauffé par la lampe à gaz L.

A E. Eau provenant de la condensation des vapeurs émises par le liquide du ballon B.

F G Eprouvette remplie d'eau froide.

I, H. Supports.

PL. II, FIL. 12. — *Appareil servant à démontrer l'influence du sulfate de soude à 10 équivalents d'eau sur les liqueurs sursaturées.*

M. Ballon à sulfate de soude, vide d'air ou rempli d'air calciné, à col recourbé et scellé à la lampe.

A C Couche de cristaux de sulfate de soude à 10 équivalents d'eau.

PL. II, FIG. 13. — *Appareil pour l'action de l'endosmose.*

M A B. Endosmomètre percé d'un petit trou en α, contenant du sucre, de la gomme, etc., et plongeant dans un liquide sursaturé contenu dans le ballon R S.

Digitized by Google

B. Extrémité de l'endosmomètre légèrement étranglée.

C. Tube en platine fournissant de l'air calciné.

D. Petit calorifère à gaz.

PL. II, FIG. 14 ET FIG. 15. — *Appareils pour l'action de l'électricité.*

A B. Tiges de verre capillaires traversées par deux tiges de platine en communication avec les deux pôles de la machine de Ruhmkorff.

M. Solution sursaturée dans laquelle plonge un seul des fils de platine (fig. 5). L'étincelle jaillit à la surface en passant dans l'air calciné ou dans le vide. — Dans la fig. 14, les deux fils plongent à l'intérieur du liquide.

D C, Tube de verre scellé après avoir fait le vide au moyen de l'ébullition du liquide M et après avoir laissé rentrer de l'air calciné, une fois le vide fait.

PL. II, FIG. 16. — *Appareil servant à mettre de la levure de bière, formée à l'abri de l'air, en contact avec une liqueur sursaturée.*

A I K C. Ballon à sulfate de soude, vide d'air, scellé en C.

I K. Tube en caoutchouc, remplaçant une partie du col du ballon.

B. Pince de Mohr.

C. Extrémité du col du ballon, légèrement recourbée et scellée.

E D. Tige de cuivre aplatie en D, un peu coudée de manière à venir casser la pointe C lorsqu'on imprimera un mouvement de rotation à l'autre extrémité E.

R S. Tube de verre communiquant par un caoutchouc S L à un tube de platine C qui fournit l'air calciné.

D. Petit calorifère à gaz.

F. Petite cartouche contenant une trace de levure de bière.

H. Ballon contenant un liquide fermentescible formé de sucre et d'extrait de levure.

PL. II, FIG. 17. — *Appareil pour l'influence des matières miasmatiques.*

B C. Ballon à sulfate de soude, vide d'air, à col recourbé, rayé en α.

A. Flacon de Woolf de 2 litres.

Digitized by Google

M. Gluten humide.

D I. Tube de verre assujetti dans un tube de cuivre à trois branches.

F. Tube de verre, un peu étranglé, communiquant avec le tube K en platine qui fournit de l'air calciné.

E G. Tube de verre de 90 cent. de long.

H. Cuve à mercure.

PL. II, FIG. 18 et 19. — *Ballons à cols sinueux.*

PL. II, FIG. 20. — *Appareil pour l'influence de l'air ordinaire.*

A. Ballon avec solution sursaturée de sulfate de soude, ouvert en B. — Il contient quelques cristaux de l'hydrate à 7 équivalents d'eau.

D. Stalagmite de sulfate de soude cristallisé, à 10 équivalents d'eau

C. Flacon de 2 litres, fermé par un bouchon en caoutchouc.

PL. II, FIG. 21, — *Courbes de saturation et de sursaturation du sulfate de soude pour les diverses températures comprises entre* — 8°. *et* + 34°.

Les températures sont comptées sur l'axe des abscisses à partir de l'origine qui passe par la température 0°. Les ordonnées des deux courbes représentent les quantités de sulfate de soude anhydre dissoutes par 100 parties d'eau à l'état de saturation et de sursaturation pour les températures correspondantes.

PL. II, FIG. 22. — *Courbes comparatives du refroidissement dans une atmosphère illimitée d'air de deux ballons pareils contenant des poids sensiblement égaux, l'un d'eau, l'autre d'une solution sursaturée de sulfate de soude; les deux ballons étant placés dans les mêmes conditions.*

Le temps est compté sur l'axe des abscisses. Les ordonnées représentent les excès de température des deux ballons sur la température ambiante.

PL. II, FIG. 23. — *Courbe du refroidissement dans l'atmosphère d'un ballon contenant une solution sursaturée de sulfate de soude*

Les temps sont comptés sur l'axe des abscisses. Les ordonnées, toutes négatives, représentent les températures réelles du ballon et non les excès sur la température ambiante, cette dernière n'étant pas demeurée constante pendant la durée de l'expérience.

Digitized by Google

DEUXIÈME MÉMOIRE

SUR LA

SURSATURATION

Par M. Charles VIOLLETTE.

De la dissémination du Sulfate de Soude dans l'air de localités diverses.

Dans mon premier mémoire sur la sursaturation, j'ai démontré que la cristallisation des solutions sursaturées de sulfate de soude exposées à l'air est due à la présence de petits cristaux de sulfate de soude, à dix équivalents d'eau, dans les poussières de l'air, et j'ai prouvé que ce sel existe normalement dans l'air, en quantité variable suivant les circonstances. J'ai déduit de là une nouvelle méthode analytique, d'une sensibilité extrême, pour reconnaître la présence du sulfate de soude et d'autres espèces minérales, soit dans l'air, soit dans différents corps solides, par l'emploi, comme réactifs, des solutions sursaturées. Dans le but de ne pas donner trop d'extension au mémoire cité, je ne suis pas entré dans le détail des nombreuses expériences que j'ai faites au sujet de la dissémination du sulfate de soude dans l'air, et je me suis borné à indiquer [1] quelques-unes des conclusions tirées du travail que je publie

1 Premier mémoire sur la Sursaturation, chap. VI, § 1. — *Expériences sur l'air pris dans des circonstances diverses.*

Digitized by Google

aujourd'hui en en faisant l'objet d'un second mémoire sur la sursaturation.

Les premières expériences que je vais rapporter datent de la fin de l'année 1860. A cette époque, je ne connaissais qu'imparfaitement la cause à laquelle il fallait attribuer la cristallisation subite des solutions sursaturées, mais j'avais établi dans un travail publié dans les Mémoires de la Société [1], que cette cause de cristallisation n'était pas répandue dans l'atmosphère d'une manière continue, que c'était quelque substance solide, dissoute ou modifiée par l'eau, détruite par l'action d'une température élevée, mais non altérée par le chlore, le brôme, l'alcool, l'éther. Je pouvais rechercher, dès-lors, comment cette poussière, cause de cristallisation, était disséminée dans l'air, pris dans des conditions diverses, la connaissance complète de sa nature, ne devant en rien modifier les résultats auxquels je serais arrivé.

Pour atteindre le but que je me proposais, je suivis la méthode employée par M. Pasteur dans ses recherches sur les *Générations spontanées*, et je faisais rentrer de l'air, pris dans des circonstances diverses, dans des ballons où le vide avait été fait par l'ébullition, et qui contenaient des solutions sursaturées de sulfate de soude, au lieu du liquide fermentescible employé par ce savant.

Les soins les plus minutieux furent constamment pris pour la préparation des ballons et leur transport; je crois devoir répéter ici ce que j'ai dit à ce sujet dans mon premier mémoire sur la sursaturation afin de montrer le peu de fondement des objections faites, dans différents recueils, à cette partie de mon travail, avant qu'elle ne fût entièrement publiée [2].

[1] Mém. de la Société imp. des Sciences et Arts de Lille, 1860, 2e série, t. VII, p. 185 et suiv.

[2] Voir notamment *Ann. de l'Ecole norm. sup*, t. III, 1866, mémoire de M. Gernez, p. 177 et suiv.

Digitized by Google

Préparation des ballons contenant les solutions sursaturées.

« Les ballons dont je me suis servi avaient une capacité de 250 centimètres cubes environ; leur col, légèrement étiré, était soudé à un tube de verre de un centimètre de diamètre et de 50 à 60 centimètres de longueur. Ils étaient nettoyés en les plongeant dans l'eau pendant vingt-quatre heures, puis passés à l'eau distillée et séchés au feu. L'extrémité ayant été légèrement étirée et recourbée, j'introduisais la solution saturée chaude, en vaporisant un peu d'eau distillée introduite dans le ballon et plongeant rapidement l'extrémité dans la solution. Lorsque la pression atmosphérique avait fait pénétrer la solution chaude, jusqu'à moitié environ de la capacité du ballon, je relevais le col; l'extrémité était lavée extérieurement et intérieurement à l'eau distillée; et, le ballon étant placé sur le feu, je maintenais la solution en ébullition modérée pendant assez longtemps, de manière à laver les parois du col par les eaux de condensation de la vapeur. Puis enfin, poussant le feu activement, je scellais le tube à la lampe dans la partie étranglée, le liquide étant en pleine ébullition. »

Les liqueurs conservent indéfiniment leur état de sursaturation dans des ballons ainsi préparés, malgré l'agitation et le transport d'un lieu à un autre, opérations qui amènent nécessairement le liquide en contact avec toute leur surface, à la condition que leur température ne s'abaisse pas au-dessous de 8° et qu'ils ne présentent aucune fêlure.

Transport des ballons au lieu de l'expérience.

« Arrivés au lieu de leur destination, les ballons, malgré le nettoyage qu'ils avaient subi après leur préparation, étaient lavés par immersion complète pendant plusieurs heures dans de grandes cuves remplies d'eau. L'extrémité du col du ballon,

Digitized by Google

encore humide, était rayée avec une lame tranchante d'acier mouillée, et les ballons subissaient un nouveau lavage avant d'être transportés à l'endroit où je devais opérer. Je prenais alors la précaution de changer les vêtements qui m'avaient servi pendant ces différentes manipulations, afin d'éviter les poussières de sulfate de soude qui auraient pu provenir des emballages. La prise d'air se faisait en élevant le ballon au-dessus de la tête, dans une direction opposée à celle du vent et en brisant la pointe avec une pince de fer à branches polies, et échancrées de manière à embrasser le tube à l'endroit où il avait été rayé ; ces pinces n'étaient retirées de l'eau qu'au moment de m'en servir. Comme on éprouve de très-grandes difficultés à sceller à la lampe, en plein air, les ballons que l'on a intérêt à conserver, je me bornais à les boucher, aussitôt après les avoir ouverts, avec de la cire ramollie par l'essence de térébenthine que je conservais sous l'eau. Ce mode de scellement provisoire m'a rendu les plus grands services et n'a jamais compromis aucun des résultats de l'expérience. Les ballons étaient ensuite maintenus verticalement jusqu'au scellement définitif fait à la flamme de l'eolipyle. »

Par ces lavages prolongés et multipliés de l'extérieur des ballons et des ustensiles qui servaient à rayer et à briser leurs cols, j'étais certain d'éviter les moindres poussières de sulfate de soude qui auraient pu se trouver déposées à leur surface et qui ont la propriété de faire cristalliser les solutions sursaturées de ce sel. En me servant d'une lame d'acier tranchante, au lieu d'une lime, j'évitais les parcelles de sulfate de soude qui auraient pu se trouver logées entre les dents de la lime. Enfin, la pince à branches échancrées me permettait de casser nettement le tube à l'endroit où il avait été rayé sans produire d'éclats ; du reste, à plusieurs reprises, des fragments du tube écrasé sont arrivés en contact avec la solution sursaturée sans que pour cela son état de sursaturation en fût modifié.

Digitized by Google

Les ballons dans lesquels les solutions s'étaient maintenues limpides au contact de l'air, furent scellés et conservés, depuis 1860, au laboratoire de la Faculté des Sciences de Lille; ils furent examinés à diverses reprises, et je possède encore la plupart d'entre eux, contenant les liqueurs primitives à l'état de sursaturation.

Les résultats des expériences que j'ai faites sur l'air de localités diverses sont consignés dans les tableaux suivants, où se trouvent indiqués par les nombres de la première colonne l'ordre dans lequel les ballons ont été successivement ouverts.

§ I. — *Expériences faites sur la plateforme de l'observatoire de M. Meurein, à Lille* (18 *décembre* 1860)

La terrasse est à 21^{m} au-dessus du sol et domine les toits environnants. — Il avait neigé toute la nuit et la neige tombait encore une heure avant les expériences faites de onze heures à midi. — Le vent était très-faible. — Le thermomètre marquait + 0°,5.

Numéros d'ordre des ballons.	État du liquide dans les ballons.	Observations.
1	Resté limpide.	Dans 6 ballons sur 8, le liquide est resté limpide.
2	Pris en masse immédiatement.	
3	Resté limpide.	
4	Resté limpide.	
5	Pris en masse immédiatement.	
6	Resté limpide.	
7	Id.	
8	Id.	

Digitized by Google

§ II. — *Expériences faites dans la pièce située au-dessous de la terrasse du même observatoire.*

(Même date.— Immédiatement après celles du § I.)

Numéros d'ordre des ballons.	État du liquide dans les ballons.	Observations,
1	Rien d'abord. Bientôt pris par points à la surface	Dans un seul ballon sur 5, le liquide est resté limpide.
2	Pris en masse.	
3	Id.	
4	Resté limpide	
5	Rien d'abord. Pris par un seul point	

§ III. — *Expériences faites dans la plaine de Loos, près Lille,* (21 *décembre* 1860.)

A 800m environ de la route, à gauche en venant de Lille, et à la hauteur de l'Heurtebise. — Le sol est couvert entièrement d'une couche de 30c d'épaisseur de neige récemment tombée. Il fait un vent assez fort accompagné de neige au moment de l'expérience faite de trois à quatre heures après-midi. Le vent a passé au dessus des usines de produits chimiques de M. Kuhlmann.

Numéros d'ordre des ballons.	État du liquide dans les ballons.	Observations.
1	Pris en masse immédiatement.	Dans 2 ballons sur 10, le liquide est resté limpide
2	Id.	
3	Rien d'abord. Pris après cinq minutes.	Dans 2 ballons, le liquide a mis quelque temps à se prendre.
4	Resté limpide.	
5	Pris en masse.	
6	Rien d'abord. Pris après cinq minutes.	
7	Resté limpide.	
8	Pris en masse.	
9	Id.	
10	Id.	

Digitized by Google

§ IV. — *Expériences faites sur la terrasse de M. Meurein, à Lille* (22 *décembre* 1860).

Le temps est couvert (11 h. du matin). — Il fait un brouillard neigeux et un vent fort N.-O. — La température ambiante est de 2° au-dessous de zéro. — La terrasse est couverte de neige.

Numéros d'ordre des ballons.	État du liquide dans les ballons.	Observations.
1	Pris après deux minutes, par points.	Dans un seul ballon sur neuf le liquide est resté limpide.
2	Pris en masse immédiatement.	
3	Id.	
4	Resté limpide.	Le ballon n° 4 est resté ouvert un quart d'heure posé sur la neige.
5	Pris après deux minutes.	
6	Pris en masse.	
7	Id.	
8	Id.	
9	Pris après deux minutes.	

§ V. — *Expériences faites sur la plateforme de la tour de Folleville* (Somme) (31 *décembre* 1860).

Cette tour, bien conservée, faisait partie de l'ancien château, actuellement en ruines, de la maison de Gondi. Elle se termine par une plateforme à 30^{m} environ du sol et se trouve complètement isolée des habitations. Elle domine une vallée qui l'entoure à une assez grande distance, c'est un des points les plus élevés de la Picardie.

Le temps est brumeux (de trois à quatre heures du soir). Il

Digitized by Google

règne un vent S-O assez fort. C'est la première journée de dégel.

Numéros d'ordre des ballons.	État du liquide dans les ballons.	Observations.
1	Rien d'abord. Pris plus tard pendant le scellement à la lampe.	Dans deux ballons sur 8 le liquide est resté limpide.
2	Pris en masse immédiatement.	Dans un seul le liquide s'est pris après que le ballon fût resté ouvert pendant plus d'une heure et après le scellement.
3	Resté limpide.	
4	Pris en masse immédiatement.	
5	Id.	
6	Resté limpide.	
7	Pris en masse immédiatement.	
8	Id.	

§ VI. — *Expériences faites sur la plateforme de la tour de Folleville* (1er *janvier* 1861).

Vent O très-violent. Il tombe quelques gouttes de pluie. Expériences faites entre deux et trois heures et demie du soir.

Numéros d'oidre des ballons.	État du liquide dans les ballons.	Observations.
1	Pris en masse immédiatement.	Dans un seul des ballons sur 10, le liquide est resté limpide.
2	Rien d'abord. Pris quelque temps après le scellement à la lampe.	
3	Resté limpide	Dans 4 ballons, le liquide s'est pris après un certain temps.
4	Pris en masse immédiatement.	
5	Id.	
6	Rien d'abord. Pris après vingt minutes.	
7	Rien d'abord. Pris après cinq minntes.	
8	Pris en masse immédiatement.	
9	Rien d'abord. Pris après scellement.	
10	Pris en masse immédiatement.	

Digitized by Google

§ VII. — *Expériences faites à Quiry-le-Sec* (Somme). (3 *janvier* 1861.)

Cette localité est distante de quelques kilomètres de Folleville; les expériences ont été faites de onze heures à midi sur un mamelon nommé Montagne Sèche, distant de trois kilomètres du village et dominant une vallée. Il fait un vent léger, très froid N-E; le thermomètre marque 4 degrés au-dessous de zéro; le ciel est clair; le sol complètement gelé.

Numéros d'ordre des ballons.	État du liquide dans les ballons.	Observations.
1	Resté limpide.	Dans 5 ballons sur 12, le liquide est resté limpide.
2	Resté limpide.	
3	Pris en masse immédiatement.	Dans 4 seulement le liquide s'est pris immédiatement.
4	Resté limpide	
5	Rien d'abord; pris après quelques minut.	Il semble qu'il y a là une influence due à la gelée qui aurait fixé au sol les poussières que le vent ne peut plus déplacer.
6	Pris en masse immédiatement.	
7	Id.	
8	Id.	
9	Resté limpide.	C'est la première fois que j'emploie la cire pour boucher provisoirement les ballons afin de pouvoir les transporter plus facilement.
10	Rien d'abord; pris après quelques minut.	
11	Resté limpide.	
12	Rien d'abord; pris après quelques minut.	

§ VIII. — *Expériences faites sur la plateforme de la tour de Folleville* (3 *janvier* 1861).

Les conditions dans lesquelles j'opérais, de trois heures et demie à cinq heures de l'après-midi, étaient les mêmes que

Digitized by Google

celles dans lesquelles je me trouvais le matin, de onze heures à midi, dans une localité voisine. Le vent avait la même direction. mais il était plus faible, il tomba même tout-à-fait vers quatre heures. La température était de cinq degrés au-dessous de zéro. La seule différence qui existait entre les deux séries d'expériences, c'est que la première avait été faite en plaine, et la seconde à 30 mètres plus haut et dans une situation tout-à-fait isolée.

Numéros d'ordre des ballons.	État du liquide dans les ballons.	Observations.
1	Pris en masse immédiatement.	Dans 11 ballons sur 17, le liquide est resté limpide.
2	Rien d'abord. Pris après cinq minutes par un seul point de la surface.	Dans 3 seulement le liquide s'est pris immédiatement.
3	Resté limpide.	Ces résultats sont à peu près les mêmes que ceux du § VII. Il semble donc que, pendant ce jour de gelée, l'altitude n'ait point exercé d'influence bien marquée.
4	Rien d'abord. Pris comme le nº 2.	
5	Id. Pris par 3 à 4 points de la surface.	
6	Resté limpide.	
7	Id.	
8	Id.	
9	Id.	
10	Id.	
11	Id.	
12	Id.	
13	Id.	
14	Id.	
15	Pris en masse immédiatement.	
16	Resté limpide.	
17	Pris en masse immédiatement.	

Digitized by Google

§ IX. — *Expériences faites sur la plate-forme de la tour de Folleville* (4 *avril* 1861).

Le ciel est couvert par intervalles ; le vent d'ouest est assez fort, surtout quand montent les nuages. La température est de neuf degrés au-dessus de zéro.

Numéro d'ordre des ballons.	État du liquide dans les ballons.	Observations.
1	Pris en masse immédiatement.	Dans 7 ballons sur 16 le liquide est resté limpide.
2	Id.	
3	Resté limpide.	Dans 2 le liquide s'est pris seulement après quelques minutes et par quelques points de la surface.
4	Id.	
5	Pris en masse immédiatement.	
6	Resté limpide.	
7	Pris en masse immédiatement.	
8	Id.	
9	Id.	
10	Resté limpide.	
11	Id.	
12	Pris en masse immédiatement.	
13	Resté limpide.	
14	Rien d'abord. Pris après cinq minutes par quelques points.	
15	Resté limpide.	
16	Rien d'abord. Pris après cinq minutes.	

§ X. — *Expériences faites sur la plate-forme de la tour de Folleville* (5 *avril* 1861).

Il fait une légère brise d'ouest ; le ciel est un peu couvert

Digitized by Google

pendant la durée des expériences (de huit heures à neuf heures du matin). La température est de 12 degrés au-dessus de zéro.

Numéros d'ordre des ballons.	État du liquide dans les ballons.	Observations.
1	Pris en masse immédiatement.	Dans 8 ballons sur 19 le liquide est resté limpide.
2	Id.	
3	Pris après quelques minutes par un seul point de la surface.	Dans 3, le liquide s'est pris après quelques temps, par points, à la surface.
4	Id.	
5	Resté limpide.	
6	Id.	
7	Pris en masse immédiatement.	
8	Id.	
9	Id.	
10	Resté limpide.	
11	Id.	
12	Pris en masse immédiatement.	
13	Pris par un seul point, au bout d'une demi-heure.	
14	Pris en masse immédiatement.	
15	Resté limpide.	
16	Pris après quelques heures.	
17	Resté limpide.	
18	Id.	
19	Id.	

§ XI. — *Expériences faites à deux kilomètres de la tour de Folleville, dans le bois de Galtois* (5 *avril* 1861).

Le temps est très-calme de dix heures à onze heures du matin,

Digitized by Google

au moment de l'expérience ; le ciel est clair. L'endroit choisi est le point le plus élevé du bois ; le sol est recouvert de mousse sur une grande étendue et abrité par les arbres privés de feuilles.

Numéros d'ordre des ballons.	État du liquide dans les ballons.	Observations.
1	Pris seulement après quelque temps.	Dans 5 ballons sur 8 le liquide est resté limpide.
2	Resté limpide.	
3	Id.	Dans un seul le liquide s'est pris immédiatement ; dans les deux autres, seulement après quelque temps.
4	Id.	
5	Pris en masse immédiatement.	
6	Pris seulement après quelque temps.	
7	Resté limpide.	
8	Id.	

§ XII. — *Expériences faites en plaine à* 500 *mètres de la tour de Folleville* (6 *avril* 1861).

Brise légère N-O ; température 11°, temps clair.

Numéros d'ordre des ballons.	État du liquide dans les ballons.	Observations.
1	Resté limpide.	Dans 8 ballons sur 11 le liquide est resté limpide.
2	Pris par un point après quelques min.	
3	Pris en masse immédiatement.	Dans un seul le liquide s'est pris immédiatement.
4	Resté limpide.	
5	Pris en masse immédiatement.	
6	Resté limpide.	
7	Id.	
8	Id.	
9	Id.	
10	Id.	
11	Id.	

Digitized by Google

XIII. — *Expériences faites à Quiry-le-Sec, dans la cour d'une habitation* (7 *avril* 1861).

Vent léger E-N-E., temps clair, température 4 degrés au-dessus de zéro.

Numéros d'ordre des ballons.	État du liquide dans les ballons.	Observations.
1	Resté limpide.	Dans 5 ballons sur 9 le liquide est resté limpide. Dans 4 ballons le liquide s'est pris immédiatement. Dans 3 autres ballons, ouverts dans l'intérieur de l'habitation, il y a eu prise immédiate.
2	Id.	
3	Pris en masse immédiatement.	
4	Id.	
5	Id.	
6	Id.	
7	Resté limpide.	
8	Id.	
9	Id.	

§ XIV. — *Expériences faites sur la plage de Dunkerque, à la surface des eaux de la mer* (25 *août* 1863).

Le ciel est légèrement couvert ; il fait un vent d'ouest assez fort qui a dû passer sur une grande étendue de mer, en rasant la côte. J'avais choisi pour ces expériences la plage très-peu inclinée de Dunkerque et l'heure de la marée basse (vers midi), afin d'avoir un sol mouillé sur une grande étendue dans le voisinage des expériences et de pouvoir opérer dans la mer même, à une certaine distance de la terre, environ 100 mètres. Les ballons, amenés le matin à la côte, furent transportés, isolement, à une grande distance dans la mer, en ayant soin de les plonger de temps à autre dans l'eau. L'expérimentateur et ses aides

Digitized by Google

n'ont opéré qu'après avoir plongé à plusieurs reprises sous l eau et en se tenant constamment dans la mer pendant toute la durée de l'expérience. On ne saurait objecter ici, comme on pourrait le faire dans les expériences précédentes, que la cristallisation pourrait bien être due à des poussières de sulfate de soude transportées au lieu de l'expérience par l'expérimentateur lui-même. Dans de semblables conditions, on a la certitude de n'opérer que sur l'air de l'atmosphère et d'éviter les poussières détachées du sol ou des objets environnants par le fait même de l'expérience. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant.

Numéros d'ordre des ballons.	État du liquide dans les ballons et observations.
1	Resté limpide.
2	Pris en masse immédiatement.
3	La rentrée brusque de l'air perce le fond trop mince du ballon d'un trou par lequel le liquide s'écoule sans se prendre. — Après quelques instants, tout se prend en masse.
4	Resté limpide.
5	Id.
6	Le ballon est percé d'un trou circulaire comme le n° 3 ; le liquide finit par se prendre pendant le transport.
7	Resté limpide.
8	Id.
9	Rien d'abord; mais se prend environ après une heure.
10	Pris en masse immédiatement.
11	Percé au fond d'un trou circulaire comme les nos 3 et 6; même observation.
12	Id. Id.
13	Resté limpide.
14	Id.

Digitized by Google

Numéros d'ordre des ballons.	État du liquide dans les ballons et observations.
15	Rien d'abord, mais pris après quelque temps.
16	Percé comme les nos 8, 6, 11 et 12.
17	Le liquide reste limpide jusqu'au 29 août; dans le ballon bouché à la cire, il se prend ce même jour après scellement à la lampe.
18	Resté limpide.
19	Rien d'abord; mais pris après une heure environ.
	Il ne semble pas que les conditions nouvelles de l'expérience en aient modifié les résultats habituels.

§ XV. — *Expériences faites au haut du phare de Dunkerque* (30 *août* 1863).

Vent assez fort.

Numéros d'ordre des ballons.	État du liquide dans les ballons.	Observations.
1	Pris en masse imédiatement.	Dans 4 ballons sur 7, le liquide est resté limpide.
2	Id.	
3	Pris au bout de quelques secondes, par la surface, en plusieurs points.	
4	Resté limpide.	
5	Id.	
6	Id.	
7	Id.	

Digitized by Google

§ XVI. — *Expériences faites sur la plage de Dunkerque, à la surface des eaux de la mer* (28 *août* 1865).

Ce sont les expériences du § XIV, auxquelles j'attachais une grande importance, reprises dans de meilleures conditions. La caisse contenant les ballons fut amenée au Cap Nord dans la matinée, et les ballons, en très-grand nombre, furent portés sur la plage à une grande distance et placés dans une rigole creusée dans le sable humide. Comme au § XIV, j'opérai à marée basse, afin d'éviter les poussières détachées de la côte, en effectuant toutes les opérations préliminaires sur un sol mouillé. Les ballons rayés avec une lame d'acier furent portés près de la mer dans une nouvelle rigole creusée dans le sable et à moitié remplie d'eau, là ils furent lavés avec le plus grand soin avec l'eau de la mer. Ces opérations préliminaires ont duré depuis le matin jusqu'à cinq heures du soir, heure à laquelle les expériences ont commencé. L'expérimentateur et ses deux aides s'avancèrent très loin dans la mer, ce qui est très facile à Dunkerque en raison du peu d'inclinaison de la plage, et avant de procéder aux expériences, ils plongèrent à plusieurs reprises dans l'eau. Les pinces qui servaient à casser les cols des ballons, la cire molle employée pour les boucher étaient constamment immergées. Les aides, en transportant les ballons, les plongeaient à plusieurs reprises dans l'eau. Les ballons, ouverts à peu près à un mètre au-dessus de la surface de l'eau, furent bouchés à la cire molle et ramenés dans la rigole. L'expérience dura deux heures, de cinq heures à sept heures du soir; les ballons furent ensuite transportés à l'auberge du Cap-Nord et scellés à la lampe le lendemain. Au moment de l'expérience, il faisait un vent d'ouest assez fort, parallèle à la côte. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Digitized by Google

Numéros d'ordre des ballons.	État du liquide dans les ballons.	Observations.
1	Resté limpide.	Dans 50 ballons sur 63, le liquide est resté limpide.
2	Id.	
3	Id.	
4	Id	Dans un seul la prise a été retardée.
5	Pris en masse immédiatement.	
6	Resté limpide.	
7	Pris en masse immédiatement.	
8	Resté limpide.	
9	Id.	
10	Id.	
11	Id.	
12	Id.	
13	Id.	
14	Le fond fut troué par la brusque rentrée de l'air. Le liquide resta limpide. Le ballon, abandonné sur le sable, présenta, après deux heures, une cristallisation ordinaire de gros cristaux transparents de sulfate de soude.	
15	Pris en masse immédiatement.	
16	Id.	
17	Resté limpide.	
18	Id.	
19	Id.	
20	Pris en masse immédiatement.	
21	Resté limpide.	
22	Id.	
23	Id.	
24	Id.	
25	Pris en masse immédiatement.	
26	Id.	
27	Resté limpide.	
28	Pris en masse immédiatement.	
29	Resté limpide.	

Digitized by Google

Numéros d'ordre des ballons.	Etat du liquide dans les ballons.	Observations.
30	Resté limpide.	
31	Pris en masse immédiatement.	
32	Resté limpide.	
33	Id.	
34	Id.	
35	Id.	
36	Rien d'abord. Pris plus tard après trois quarts d'heure environ.	
37	Resté limpide.	
38	Id.	
39	Id.	
40	Id.	
41	Id.	
42	Id.	
43	Pris en masse immédiatement.	
44	Resté limpide.	
45	Id.	
46	Id.	
47	Id.	
48	Id.	
49	Id.	
50	Id.	
51	Id.	
52	Id.	Le ballon n° 52 était troué aufond. Le liquide resta limpidebien que le vent passait à travers l'ouverture du ballon posé sur le sable. Après deux heures j'ajoutai un petit cristal de sulfate de soude qui détermina la prise en masse du liquide.
	A partir de ce moment, nous quittons la mer, nous revêtons nos habits, et pour déterminer si les poussières qu'ils renferment ont quelque influence sur les résultats de l'expérience, nous continuons à ouvrir le reste des ballons, près de la rigole, sur le sable mouillé.	
53	Resté limpide.	
54	Id.	

Digitized by Google

Numéros d'ordre des ballons.	État du liquide dans les ballons.	Observations.
55	Resté limpide.	Les poussières des habits ne paraissent exercer aucune aucune influence ; il y a très-sensiblement dans les deux cas la même proportion de liquide limpide par rapport au nombre de ballons ouverts.
56	Id.	
57	Pris en masse immédiatement.	
58	Id.	
59	Resté limpide.	
60	Id.	
61	Id.	
62	Id.	
63	Id.	

§ XVII. — *Expériences faites à Quiry-le-Sec* (Somme). (29 *octobre* 1865).

Je me suis proposé de répéter les expériences déjà faites dans cette localité, située à une distance assez grande de la mer, 60 lieues environ, en opérant sur un nombre de ballons plus considérable que dans les expériences antérieures, et en multipliant les lavages, de manière à me rapprocher autant que possible des conditions des expériences du § XVI.

Les ballons, déballés la veille du 29 octobre dans une habitation du village, furent lavés, puis rayés avec une lame d'acier et immergés dans l'eau pendant toute la nuit. Le jour de l'expérience, ils furent lavés dans une nouvelle eau et transportés dans la plaine, à 300 mètres des habitations, au moyen de paniers à claires voies qui avaient séjourné dans l'eau depuis douze heures. Les ballons furent posés dans une rigole, ils étaient trempés par la pluie qui tombait depuis quelque temps. Nous primes la précaution, l'aide et moi, de changer nos habits, et avant d'ouvrir chaque ballon, je le plongeais encore une fois

Digitized by Google

dans l'eau d'une grande cuve transportée au lieu de l'expérience. La pince et la cire étaient constamment immergées.

Il faisait un vent excessivement fort, venant du sud, accompagné d'une pluie fine au moment de l'expérience, vers onze heures du matin ; elle fournit les résultats suivants :

Cinquante ballons furent ouverts successivement ; dans tous, à l'exception de deux, qui étaient le dix-septième et le quarante-deuxième, le liquide se prit en masse immédiatement ; à chaque fois, la solidification était instantanée ; je n'observai jamais de solidification par quelques points de la surface, comme cela était arrivé dans les expériences précédentes. Les précautions minutieuses qui furent prises excluaient la possibilité de l'intervention des poussières transportées par l'expérimentateur, et l'on ne saurait se refuser d'admettre que ce résultat, si différent du précédent, tenait au vent violent qui régnait et qui devait balayer toutes les poussières déposées sur le sol et à la surface des objets qui le recouvraient. Par suite les chances de cristallisation devaient augmenter à cause de la plus grande quantité de sulfate de soude contenue dans l'air.

Dans mes premiers essais faits de 1860 à 1861, j'avais institué une autre série d'expériences concurremment avec celles-ci, dans lesquelles le sulfate de soude des ballons était remplacé par un liquide fermentescible formé d'eau de levure et de sucre. Ces ballons, préparés comme l'a indiqué M. Pasteur, étaient scellés quand le liquide était en pleine ébullition, et je m'étais assuré d'avance que tout germe de vie avait disparu ; ils étaient ouverts en même temps que les ballons à sulfate de soude, puis scellés comme ces derniers, et chauffés à l'étuve à la température de 20 à 25 degrés pendant plusieurs jours. J'avais espéré, par là, déterminer s'il y avait quelque relation entre la plus ou moins grande quantité de germes organiques et de germes minéraux dans l'air. Mes essais n'ont pas été assez multipliés, le nombre des ballons sur lesquels j'ai opéré a été trop restreint

Digitized by Google

pour que je puisse déduire de ces expériences des conclusions certaines. Cependant, je serais porté à croire que les germes des organismes vivants sont plus nombreux dans l'air que les poussières minérales susceptibles de provoquer la cristallisation, car, dans un très-petit nombre de ballons, le liquide fermentescible s'est conservé intact, et j'ai eu constamment beaucoup plus de ballons à liquide organique altéré que de ballons à sulfate de soude pris en masse, toute relation gardée, bien entendu.

Il y aurait sans contredit un grand intérêt, au point de vue de la constitution de notre atmosphère, à répéter des expériences analogues à celles qui forment la base de ce mémoire, le même jour, à la même heure, sur différents points d'une région, depuis les bords de la mer jusqu'aux points qui en sont les plus éloignés, depuis les régions basses des plaines jusqu'aux sommets des plus hautes montagnes. On opèrerait sur un nombre de ballons suffisamment grand, cinquante par exemple, et l'on ouvrirait plusieurs séries de ballons contenant des solutions sursaturées des différents sels dont l'existence est possible au sein de l'atmosphère. On arriverait certainement ainsi, en comparant tous ces résultats, à se faire une idée de la dissémination des éléments minéraux dans notre atmosphère à un moment donné.

De l'ensemble de ce travail, on peut déduire les conclusions générales qui suivent :

I. L'air contient normalement du sulfate de soude à dix équivalents d'eau.

II. La quantité qu'il renferme est variable, dans le même lieu, suivant les circonstances atmosphériques et suivant les époques.

III. Il semble que toutes les circonstances qui tendent à fixer

Digitized by Google

au sol ou aux objets environnants les poussières, telles que les fortes gelées, les neiges, les pluies, tendent à diminuer la quantité de sulfate de soude contenue dans l'air, et que toutes les causes qui tendent à mettre ces poussières en mouvement sur une grandeétendue de terrain, tendent à augmenter la quantité de ce sel contenue dans l'air.

IV La quantité de sulfate de soude contenue dans l'air ne varie pas dans un même lieu, et à la même èpoque, sous des différences d'altitudes peu considérables.

V. Il semblerait que l'air pris à la surface de la mer, amené par un vent qui a passé sur une grande étendue de mer, contient moins de sulfate de soude que l'air ordinaire des continents.

VI. Les germes d'organismes inférieurs paraissent plus nombreux dans l'air que les poussières de sulfate de soude

Digitized by Google

Digitized by Google

DOCUMENTS

POUR SERVIR

A L'HISTOIRE DE LA SURSATURATION

PAR M. CH. VIOLLETTE.

Mon premier mémoire sur la sursaturation, ayant pour titre : *Etude particulière sur la sursaturation du sulfate de soude*, fut présenté à l'Académie des Sciences dans sa séance du 24 avril 1865, par M. L. Pasteur, membre de l'Institut, en même temps qu'une note de M. D. Gernez, sur le même sujet [1]. Le lecteur trouvera l'explication de cette coïncidence dans la pièce suivante que M. Pasteur a publiée dans le tome troisième des *Annales scientifiques de l'Ecole normale supérieure* [2], où se trouvent insérés le mémoire annoncé par M. Gernez en 1865, et celui que j'avais déposé à l'Institut à cette même époque :

NOTE HISTORIQUE

SUR LES

RECHERCHES DE MM. GERNEZ ET VIOLLETTE,

relatives

A LA CRISTALLISATION DES DISSOLUTIONS SURSATURÉES,

Par M L. PASTEUR,

Membre de l'Institut.

« Le 29 novembre 1863, j'ai reçu de M. Viollette, professeur

1 *Comptes-rendus de l'Acad. des Sciences*, t. LX, 1865, p. 831, 833, 973, 975, 1027.

2 *Ann. scient. de l'Ecole norm. sup.*, 1866, t. III, p. 163.

Digitized by Google

à la Faculté des Sciences de Lille, une lettre dont j'extrais textuellement les lignes suivantes :

« Je trouve dans le *Cosmos* du 27 décembre une Note de votre obstiné contradicteur, dans laquelle il demande aux chimistes : *Y a-t-il des germes de sulfate de soude dans l'air ?*

» Je suis aujourd'hui en mesure de répondre à cette question. J'attendais pour publier mon travail qu'il fût complet ; mais je vois que j'aurais trop à faire pour présenter l'histoire complète des solutions sursaturées. Mon intention serait de publier seulement ce qui est relatif au sulfate de soude ; plus tard je m'occuperai des autres sels qui présentent, avec ce dernier, certaines différences fort importantes. Ainsi, pour n'en citer qu'une, la cause de la cristallisation du sulfate de soude est détruite à 30°; mais, tandis que cette cause subsiste encore à 110 degrés pour le sulfate de magnésie, elle ne disparaît pour ce sel qu'un peu au-delà. Je ne puis vous donner le nombre exact, mais il est inscrit sur mon registre de laboratoire. Il y aurait donc des germes différents (puisque germes il y a) pour le sulfate de soude, pour le sulfate de magnésie, etc. Tout ce que je sais, c'est que les germes de sulfate de soude sont détruits à 30°, qu'ils sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'esprit-de-vin, et qu'en tout cas ils sont disséminés par place, çà et là, dans l'air. Ils paraissent même plus rares que les germes organiques.

» Il me faut encore un mois pour terminer mon travail sur le sulfate de soude. Pensez-vous que je doive le publier, ou faut-il attendre. »

J'ai répondu sans retard à M. Viollette qu'il ferait bien, avant l'achèvement de son travail, de prendre date pour les résultats très-nouveaux qu'il m'annonçait, soit par un paquet cacheté adressé à l'académie, soit par une lecture adressée à la Société Impériale des Sciences de Lille, société qui avait déjà reçu communication de bon nombre de résultats obtenus antérieure-

Digitized by Google

ment par M. Viollette dans cette même étude de la cristallisation des dissolutions sursaturées, notamment en 1860.

Bien que M. Viollette eût négligé de suivre mon conseil et qu'il eût ainsi perdu ses droits à la priorité, il est sensible qu'à cette date déjà reculée de novembre 1863, ses idées étaient à peu près fixées sur la cause à laquelle il fallait attribuer la cristallisation subite des dissolutions sursaturées de divers sels.

Lorsque M. Gernez me fit part, au mois de mars 1865, de la conclusion très-précise à laquelle il était arrivé sans rien connaître des travaux de M. Viollette, je crus devoir écrire à ce dernier qu'une personne, dont je ne lui donnais pas le nom, m'avait prié d'être son interprête auprès de l'Académie pour la publication de résultats intéressants sur les dissolutions sursaturées, et, sans rien confier à M. Viollette de la nature de ces résultats, je l'engageai à m'adresser une note sur le même sujet que je communiquerais également à l'Académie. En agissant ainsi, j'ai imité ce qui se passe à l'Académie toutes les fois qu'un membre s'empresse de donner connaissance des faits qui lui ont été annoncés confidentiellement, s'il arrive qu'une personne tierce vienne à publier occasionnellement ces mêmes faits.

M. Viollette me répondit en m'annonçant l'envoi très-prochain d'un mémoire étendu. J'extrais de la lettre de M. Viollette, qui porte la date du 3 avril 1865, le passage suivant :

« Il faut que j'aie été d'une négligence bien sotte pour n'avoir pas consigné les résultats auxquels je suis arrivé, dans un paquet cacheté adressé à l'Académie.....

» Je n'ai pas changé dans mes convictions; mon travail peut se résumer ainsi :

» 1° La cause de la cristallisation du sulfate de soude, etc.... est une poussière solide en suspension dans l'air.

» 2° Cette cause est insoluble dans l'alcool de vin, l'alcool amylique, les essences, etc. Elle est soluble dans l'eau.

» 3° Cette cause cesse d'agir, pour le sulfate de soude, entre 34° et 35°,5 dans le vide sec.

Digitized by Google

» Cette cause est différente pour le sulfate de magnésie, qui, dans ce cas, ne cesse d'agir qu'à 108 degrés (dans le vide sec).

» En présence de pareils résultats, et connaissant la facilité avec laquelle le sulfate de soude à 10 HO s'effleurit, je me demande si la cause qui fait cesser la sursaturation ne serait pas tout simplement du sulfate de soude déposé sur les poussières de l'air ou du sulfate de magnésie. Qu'en pensez-vous? Il y a dans l'air de la soude, dans le sel marin de l'acide sulfureux ou sulfurique provenant de la combustion. Pourquoi n'y aurait-il pas du sulfate de soude, du sulfate de magnésie, etc.? Je soumets cette hypothèse à votre appréciation.»

Le 24 avril 1865, je présentai à l'Académie les Notes de MM. Gernez et Viollette, qui ont été insérées au *Compte-rendu* de la séance de ce jour. Je déposai en outre sur le bureau un Mémoire manuscrit de M. Viollette. C'est ce même Mémoire que les *Annales scientifiques de l'Ecole Normale* publient à la suite de celui de M. Gernez. Ces différents travaux, ainsi que les explications qui précèdent, permettent de constater que MM. Viollette et Gernez sont arrivés, chacun de leur côté, à la conclusion qu'il faut attribuer la cristallisation subite des solutions sursaturées de sulfate de soude, à la présence dans l'air de particules de ce sel, résultat remarquable qui tire une grande force de vérité de la circonstance même que je signale, à savoir, qu'il a été déduit de deux séries d'expériences tout-à-fait indépendantes. J'ai pensé qu'à ce titre, autant que par la juste convenance qu'il y avait à rendre à chacun le mérite propre qui lui appartient, je devais au lecteur les détails dans lesquels je viens d'entrer. »

Voilà qui est bien clair.

Cette note historique de M. Pasteur me fut communiquée en épreuves, avant la publication du mémoire de M. Gernez et du mien dans les annales scientifiques de l'École Normale; mon intention était de n'y rien ajouter, bien que je ne fusse pas de

Digitized by Google

l'avis du savant académicien sur la question de priorité soulevée par M. Gernez, par la raison que je n'ai ni goût, ni loisir pour ces interminables discussions de priorité, sans intérêt pour le public et sans profit pour la science. Mais le moyen de ne pas sortir de la réserve que je m'étais imposée, après avoir lu l'étrange résumé de mon travail de 1860, publié par M. Gernez dans les annales scientifiques de l'École Normale ? [1]

Il y a longtemps que j'aurais pris la parole, si l'impression de ce recueil n'eût pas été si avancée, et si j'eusse pu immédiatement rectifier les erreurs commises par M. Gernez.

Je n'accepte pas, personne n'accepterai ce résumé de fantaisie donné par M. Gernez; l'accepter, ce serait admettre ses conséquences, ce serait accorder à M. Gernez qu'il a pris les devants sur moi, ce qui n'est pas, ce qui n'a jamais été.

En réalité il y a deux questions de priorité entre M. Gernez et moi; l'une relative aux faits publiés en 1860 dans les mémoires de la Société des Sciences de Lille, résumés par M. Cahours dans la *Revue des Sociétés savantes* du 27 mars 1863, et l'autre entre les faits faisant l'objet d'un mémoire déposé à l'Institut, le 24 avril 1865, et des faits analogues contenus dans la note que M. Gernez a présentée à ce corps savant à la même époque.

Le lecteur en jugera par lui-même, je vais mettre sous ses yeux sans y rien changer les titres des chapitres de mon travail de 1860 et le résumé qu'en a fait M. Gernez dans l'introduction historique de ses recherches sur la sursaturation. Seulement on remarquera que j'avais donné à mon travail de 1860, un titre qui se trouve reproduit ci-dessous et qui indiquait suffisamment que ce n'était pas un mémoire que j'entendais publier, mais bien, comme je le dis du reste, *une simple note concernant des faits nouveaux que j'avais eu l'occasion d'observer*.

1 *Ann. scient. de l'Ecole norm. sup.*, 1866, t. III, p. 176.

Digitized by Google

EXTRAIT D'UN TRAVAIL

SUR LA CRISTALLISATION SUBITE

DES SOLUTIONS SALINES SURSATURÉES[1],

Par M. Ch. VIOLLETTE.

(17 *août* 1860.)

§ I. *Circonstances dans lesquelles les solutions sursaturées de sulfate de soude se prennent en masse* :

1° Abaissement de température convenable ;

2° Contact d'un cristal de sulfate de soude à dix équivalents d'eau ;

3° Contact de l'air ordinaire, ou des corps maintenus en sa présence.

§ II. *Modé d'expérimentation employé dans ces recherches*,

§ III. *Aucun gaz ne détermine la cristallisation subite du sulfate de soude.*

§ IV. *L'air détermine la cristallisation subite des solutions sursaturées par l'action qu'exerce sur elles une substance matérielle, solide*[2] *qu'il tient en suspension.*

§ V. *Conséquence déduite de la conclusion tirée au § IV.*

Expérience des ballons à cols sinueux.

[1] *Mém. de la Soc. imp. des Sciences et Arts de Lille*, 2e série, t. VII, p. 185, 1860.

[2] Le mot solide a été omis dans le texte.

Digitized by Google

§ VI. *Si les corps exposés à l'air pendant un temps convenable déterminent la cristallisation des solutions salines sursaturées, cela tient à ce que l'air a déposé à leur surface une substance qui jouit de cette propriété.*

§ VII. *La substance qui détermine la cristallisation subite des solutions salines, n'est pas répandue dans l'atmosphère d'une manière continue ; elle paraît disséminée au même degré que les germes que produisent les générations dites spontanées.*

De tout ce qui précède, il résulte que la cause de la cristallisation est due à des corpuscules dont il reste à déterminer la nature. C'est là l'objet des expériences contenues dans les chapitres suivants.

§ VIII. *Une température de* 100° à 140° *enlève aux poussières de l'air la propriété de faire cristalliser les solutions sursaturées.*

§ IX. *La substance qui fait cristalliser les solutions salines ne paraît pas agir à la façon des corps poreux.*

§ X. *Cette même substance ne paraît pas agir par endosmose, comme le feraient des cellules organisées.*

§ XI. *Action des agents chimiques sur la substance qui détermine la cristallisation des solutions salines sursaturées.*

Chlore. — Brome. — Iode. — Principaux gaz. — Alcool. — Ether. — Eau.

§ XII. *Il se pourrait que la substance qui détermine la cristallisation des solutions sursaturées agit comme un corps avide d'eau, déterminant la formation d'un cristal à dix équivalents d'eau.*

Ce sujet réclame de nouvelles recherches avant de pouvoir garantir l'exactitude du fait énoncé dans ce chapitre..... Je me propose donc de répéter les expériences dont il est ici question,

Digitized by Google

en me mettant à l'abri de toute objection et de toute cause d'inexactitude.

§ XIII. *Etude des solutions salines sursaturées autres que celles du sulfate de soude.*

§ XIV. *La solidification de l'eau refroidie au-dessous de zéro est un phénomène distinct de la cristallisation des dissolutions salines sursaturées.*

RESUMÉ DU TRAVAIL PRÉCÉDENT,

Publié par M. S. GERNEZ,

Dans l'*Introduction historique de ses recherches sur la cristallisation des solutions sursaturées* [1].

« Les résultats du travail de M. C. Viollette, vinrent à l'appui » de certains faits constatés depuis longtemps par Schweigger, » Ziz, Lœwel ; on peut les résumer comme il suit :

» 1° Un cristal de sulfate de soude ordinaire détermine la » cristallisation de la solution sursaturée ;

» 2° Les corps exposés à l'air font cristalliser cette solution ;

» 3° On peut enlever à l'air toute action en le tamisant sur » du coton ou de l'amiante ;

» 4° Les corps exposés à l'air deviennent inactifs quand on » les chauffe (de 100 à 140 degrés suivant M. Viollette) ;

» 5° Le contact avec l'eau, prolongé pendant vingt-quatre » heures, enlève toute action aux substances qui font cristal- » liser.

» L'auteur attribue la cristallisation à une substance inconnue,

[1] *Ann. scient. de l'Ecole norm. sup.*, 1866, t. III, p. 76.

Digitized by Google

» et comme il a observé que la baryte et la chaux calcinées
» figent la solution sursaturée, il conclut avec circonspection
» qu'il se pourrait bien que la substance qui détermine la cris-
» tallisation des solutions sursaturées agit comme un corps
» avide d'eau déterminant la formation d'un cristal à dix équi-
» valents d'eau. »

. . . . . .

Ainsi, d'après M. Gernez, les faits consignés dans mon travail auraient été constatés depuis longtemps par Schweigger, Ziz-Lœwel ; voyons quelle est la valeur de cette assertion.

En ce qui concerne l'action du sulfate de soude, sur les solutions sursaturées de ce sel, on savait depuis longtemps qu'un petit cristal de sulfate de soude ordinaire, introduit dans une solution sursaturée de ce sel, en détermine la cristallisation ; c'est Gay-Lussac qui le premier mentionna ce fait dans son mémoire de 1813 [1] ; mais on savait aussi que le même fait était occasionné par un grand nombre de substances. Il n'était nullement établi comme je l'ai fait ressortir au § I, 2° de mon travail de 1860, que c'était le sulfate de soude qui était la cause de la cristallisation, dans cette expérience, plutôt que l'air logé dans les anfractuosités du cristal, ou les poussières déposées à sa surface. « Pour décider la question, il était absolument nécessaire de ne mettre en présence de la solution que le cristal seul, en évitant la présence de l'air et des corps étrangers qui avaient pu se déposer à la surface de ce cristal [2]. » Ces conditions de l'expérience ont été réalisées pour la première fois dans mon travail, et le résultat obtenu aurait pu se résumer comme il suit, sans apporter grand changement à la rédaction de M. Gernez :

[1] *Ann. de chimie*, 1re série, 1813, t. LXXXVII, p. 227.

[2] Je cite textuellement ce que je disais en 1860. — *Mém. Soc. des Sc. de Lille*, 2e s., 1860, t. VII, p. 186.

Digitized by Google

Un cristal de sulfate de soude *à dix équivalents d'eau*, détermine la cristallisation d'une solution sursaturée de ce sel, *par lui-même et non par l'air ou la poussière qu'il entraîne.*

Dans le second alinéa de son résumé, M. Gernez reproduit une des circonstances mentionnées au § I, 3°, de mon travail ; mais en l'isolant comme il le fait il emploie un artifice qui change le caractère de mon énoncé. J'ai dit, il est vrai, en énumérant les circonstances dans lesquelles les solutions sursaturées cristallisent, que le *contact de l'air ordinaire ou des corps maintenus en sa présence pendant un temps convenable détermine la cristallisation de ces solutions*. Mais c'est là un simple exposé de la question et et il faut y mettre de la bonne volonté pour trouver que je donne comme nouveau un résultat connu depuis l'origine de la question des solutions sursaturées. Du reste, en expliquant le but de mon travail, j'ajoute que c'est là une action connue depuis longtemps, qui par le mystérieux dont elle est entourée, a préoccupé à juste titre l'attention des savants, et que je me suis proposé par les expériences que je vais rapporter et qui font l'objet des treize chapitres qui suivent de jeter quelque jour sur cette question si obscure.

Le troisième alinéa du résumé de M. Gernez, est entièrement de son invention, et je ne vois absolument rien dans mon travail qui soit de nature à expliquer une pareille rédaction. L'auteur a-t-il cherché à remplacer par une œuvre d'imagination le résumé de faits précis, exacts, contenus dans les chapitres III, IV, V, VI, VII? Lui seul pourrait le dire.

Sans doute l'ensemble de ses faits réunis par moi pouvait lui causer quelqu'embarras puisqu'ils se les approprie, mais la vérité est que j'y établis par des preuves multipliées et décisives que la cause de la cristallisation n'est pas répandue dans l'atmosphère d'une manière continue, que ce n'est pas une substance gazeuse, mais quelque poussière que l'air tient suspension et qui serait détruite ou modifiée par le feu. M. Gernez ne voit là que

Digitized by Google

des résultats constatés depuis longtemps par M. Schweigger, Ziz, Lœwel et qui, d'après lui, se résument dans cette phrase : « On peut enlever à l'air toute action en le tamisant sur du coton ou de l'amiante. » A lui seul revient la responsabilité d'une rédaction qu'il m'est impossible d'expliquer.

D'ailleurs, pas le moindre mot sur les expériences des ballons à cols sinueux et autres analogues, que j'avais communiquées antérieurement à la Société chimique de Paris; ou plutôt je me trompe : un peu plus loin, à la page 177 de son mémoire, M. Gernez trouve que ces expériences n'ont reçu qu'une publicité fort restreinte, qu'elles ne sont pas concluantes, qu'elles ne valent absolument rien dans mon travail et que les résultats que j'en déduis ne sont que des assertions. Ce sont là des opinions personnelles qui appartiennent en propre à M. Gernez et que je ne veux pas discuter ici. Je me bornerai à une seule observation, et je demanderai à M. Gernez comment il se fait que ces mêmes expériences, reproduites à peu près dans les mêmes termes à la page 184 de son mémoire, deviennent très-concluantes chez lui, tandis qu'elles sont sans valeur chez moi.

M. Gernez se rendra un véritable service en répondant à ma question.

Après avoir établi dans les chapitres III, IV, V, VI, VII, que la cristallisation des solutions sursaturées était due à des corpuscules solides, je terminais le § VII par les considérations suivantes, que je crois devoir reproduire pour l'intelligence de ce qui va suivre :

« Reste maintenant, disais-je, à déterminer la nature de ces corpuscules. Appartiennent-ils au règne organique, ou au règne inorganique? Quel est leur mode d'action sur les solutions salines sursaturées? Je ne saurais encore répondre d'une manière positive à ces questions. Je me contenterai de rapporter les expériences que j'ai entreprises pour les résoudre; peut être pourront-elles mettre sur la voie de la solution. »

Digitized by Google

Les expériences dont il est ici question sont consignées dans les chapitres IX, X, XI et XII; il y en a d'exactes, il y en a d'incomplètes, comme dans tout travail à son début, et j'admets ce que M. Gernez en dit dans les alinéas 4° et 5° de son résumé, mais ce que je ne saurais admettre, c'est que M. Gernez, dans l'alinéa suivant, présente comme une conclusion générale de mon travail le fait relatif aux corps avides d'eau tels que la baryte et la chaux calcinées. C'est là une supercherie de mots contre laquelle je m'inscris. M. Gernez ne saurait m'attribuer comme conclusion de mon travail, l'énoncé du chapitre XII plutôt que les énoncés des treize autres chapitres.

Je le répète, je n'avais point donné à cette publication la forme habituelle des mémoires, comprenant l'exposé d'un travail suivi de conclusions générales, le titre seul l'indiquait, et du reste, j'avais pris soin dès le commencement de prévenir le lecteur que je me bornais à rapporter les résultats que je croyais nouveaux. Ces résultats ont été disposés à dessein sous la forme synthétique qu'emploient ordinairement les géomètres, ce sont les énoncés mêmes des quatorze chapitres du travail qui représentent la conclusion des faits rapportés dans chacun de ces chapitres. On ne saurait donc comme l'a fait M. Gernez dans son mémoire, et comme il le répète dans d'autres recueils [1], m'attribuer comme conclusion de l'ensemble l'énoncé d'un seul

[1] *Revue des Cours scientifiques de la France et de l'étranger*, 2 mars 1867, 4e année, n° 14, p. 219. — Mon travail de 1860, déja passablement mutilé dans le mémoire de M. Gernez, se trouve réduit, dans ce recueil, par cet auteur, à des proportions encore plus minimes, que je laisse à l'appréciation du lecteur : « Enfin, dit M. Gernez, en 1860, M. Ch. Viollette crut reconnaître que la baryte et la chaux calcinées déterminent la cristallisation des solutions sursaturées de sulfate de soude, *et il en conclut* qu'il se pourrait bien que la substance qui détermine la cristallisation agit comme un corps avide d'eau... — Les choses en étaient là, quand j'eus la bonne fortune, etc.... »

Il est vraiment incroyable que M. Gernez en soit arrivé à un pareil degré d'illusion ?

Digitized by Google

des chapitres. Du reste, j'étais loin de regarder comme définitif l'énoncé du chapitre XII.

En présence des résultats contradictoires auxquels j'étais arrivé, relativement à l'action des corps avides d'eau, et qui tenaient à l'imperfection des appareils dont je me servais alors, je disais : « Ce sujet important réclame de nouvelles recherches que je me propose de poursuivre avant de pouvoir garantir d'une manière absolue l'exactitude du fait énoncé dans ce chapitre... Je me propose donc de répéter les expériences dont il est ici question en me mettant à l'abri de toute objection et de toute cause d'inexactitude. » Il y a loin, comme on le voit, de cet énoncé du chapitre XII, ainsi expliqué, à une conclusion générale, et M. Gernez en me l'attribuant a commis une erreur de fait contre laquelle il importe de prémunir le lecteur.

Dans son mémoire, M. Gernez me reproche de m'être attaché trop fidèlement aux dispositions expérimentales de M. Pasteur, oubliant que l'objet n'était pas le même que celui qu'avait en vue le savant académicien. Il s'agit ici d'une question de méthode et je laisse à M. Gernez la responsabilité de sa critique. Je me bornerai à faire remarquer au lecteur que pour faire sortir la question des solutions sursaturées de l'obscurité dont elle était entourée, j'ai pensé qu'il fallait avoir recours à des expériences précises, fournissant des résultats certains, et qu'il fallait à tout prix éviter la présence de l'air ou de ses poussières dans les différents modes d'expérimentation employés.

Pour atteindre le but que je m'étais proposé, j'ai eu recours tantôt à la méthode de M. Pasteur, tantôt à d'autres méthodes différentes, suivant les circonstances ; M. Gernez, lui, a préféré employer la méthode de M. Schröder qui consiste à préparer les solutions sursaturées qu'on laisse refroidir lentement, séparées de l'air par un tampon en coton, puis à introduire directement dans la solution le corps que l'on veut essayer, cette méthode plus expéditive que la première, pourra paraître moins con-

Digitized by Google

cluante à certains esprits, parce qu'on opère constamment au milieu de l'air ordinaire; je laisse au public le soin de juger quelle est la méthode la plus sure et quelle est la part qui revient à chacune d'elles.

La question de priorité entre les faits contenus dans mon travail de 1860 et les mêmes faits reproduits par M. Gernez en 1865, dans son mémoire, n'est point douteuse. Restent maintenant les faits annoncés à l'Académie des Sciences, dans la même séance du 24 avril 1865, par M. Pasteur, au nom de M. Gernez et au mien. Sur ce point, je m'en rapporte entièrement au lecteur et je le renverrai pour asseoir les bases de son jugement aux Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences, tome LX, p. 831, 973, 975, et même volume p. 833, 1027, ainsi qu'à la note historique que M. Pasteur, l'un des membres de la Commission nommée par l'Académie, a publiée dans les Annales scientifiques de l'Ecole normale, t. III, p. 163, note qui se trouve reproduite ci-dessus. Seulement, je le prierai de se rappeler les faits suivants :

1° Le 24 avril 1865, c'était un mémoire complet que M. Pasteur déposait en mon nom sur le bureau de l'Institut. « Ce même mémoire, dit-il, dans sa note historique que les Annales scientifiques de l'Ecole normale publient à la suite de celui de M. Gernez; »

2° A la même époque c'était une simple note que le savant académicien présentait au nom de M. Gernez;

3° Pendant que mon mémoire était entre les mains d'une commission composée de MM. Dumas, Frémy et Pasteur, M. Gernez achevait son travail et le complétait en empruntant des faits qui se trouvaient consignés dans le mien, et qui avaient reçu la publicité des comptes-rendus de l'Académie. Je n'en veux pour preuve que ce qui est relatif à l'action de la chaleur sur les substances qui font cristalliser les solutions sursaturées.

En 1860, je ne connaissais pas la véritable température à

Digitized by Google

laquelle il fallait porter les différents corps pour leur enlever la propriété de faire cristalliser les solutions sursaturées ; aussi, M. Gernez, si sobre de détails dans certaines circonstances, semble reproduire avec complaisance les nombres que j'ai donnés à cette époque, en gardant le silence sur les nombres exacts que j'avais publiés le 24 avril 1865. A cette époque, j'annonçais à l'Académie que les substances qui font cristalliser les solutions de sulfate de soude, perdent cette propriété lorsqu'on les chauffe entre 33°5 et 34° ; je disais dans mon mémoire, et je crus devoir annoncer publiquement ce résultat à l'académie le 8 mai, parce que je voyais déjà poindre les tendances de M. Gernez, qu'il existe pour chaque solution sursaturée une température différente à laquelle les corps cessent de provoquer la cristallisation, qu'elle est comprise entre 105° et 108° pour le sulfate de magnésie et que cette température à laquelle il faut porter les corps pour faire cesser l'état de sursaturation d'une liqueur est précisément la température à laquelle le sel que contient la liqueur à l'état de sursaturation se déshydrate.

Ce sont là des résultats essentiellement nouveaux, qui m'appartiennent en propre et qui n'ont été indiqués par M. Gernez qu'après la publication qui en a été faite dans les comptes-rendus de l'Académie. Je ne saurais donc, sur ce point au moins, partager l'opinion de M. Pasteur et admettre que j'aie perdu mes droits à la priorité.

Le fait de ces limites de température, précises, variables avec les différents sels, qui sont exactement les limites auxquelles ces sels se déshydratent est un des éléments les plus importants pour la solution du problème des liqueurs sursaturées. M. Gernez oserait-il affirmer qu'au 24 avril 1865 il était en possession de ces limites de température, et que lui, qui revendique avec tant de zèle comme son bien propre l'explication d'un fait insignifiant connu de tout le monde (l'opacité des cristaux à 7 équivalents d'eau après la cristallisation en masse),

Digitized by Google

a négligé de rapporter dans sa note du 24 avril, un fait aussi capital que celui qui est relatif aux limites de température? Comment se fait-il dès-lors que, dans son historique, il ne soit pas fait mention des résultats que j'avais obtenus et que, à la page 185 de son mémoire, *il s'attache, en présence du vague de ces nombres, à déterminer cette température d'une manière précise?*

Si M. Gernez avait voulu être un historien exact, il aurait pu dire : En 1860, M. Ch. Viollette avait indiqué comme limites de température, 100° et 140°, et le 25 avril 1865 il a rectifié ces nombres en donnant comme limites pour le sulfate de soude, 33° 5 à 34° et 105° à 108 pour le sulfate de magnésie; en répétant ces expériences par une méthode différente de celle qu'a employée M. Viollette, j'ai trouvé 33° comme limite de température pour le sulfate de soude.

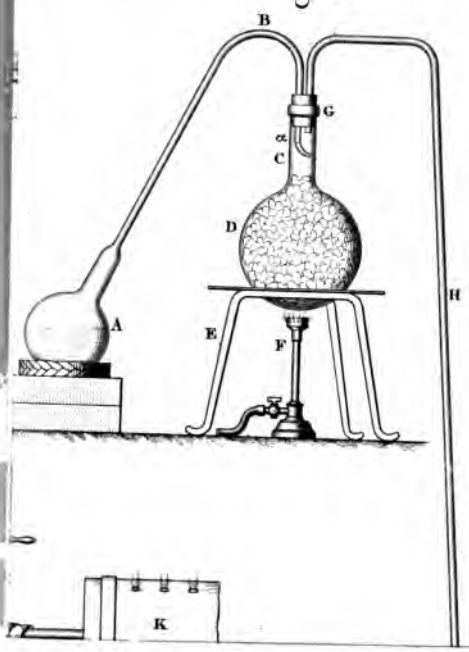
M. Gernez, pour des raisons qu'il connaît sans doute, a préféré prendre une autre attitude : il établit une confusion entre mes résultats de 1860 et ceux de 1865; il rejette les faits que j'ai publiés en 1860 parce qu'ils n'ont pas reçu une publicité suffisante; il considère comme non-avenus ceux qui sont publiés en 1865 dans les comptes-rendus de l'Académie; et pendant que mon mémoire est déposé à l'Institut, attendant le jugement de la Commission, il répète des expériences consignées dans ce mémoire, publiées dans les comptes-rendus de l'Académie, et les fait paraître dans son mémoire inséré dans les Annales en son nom et comme étant sa propriété.

Ce sont là des manœuvres contre lesquelles je crois devoir protester, m'en rapportant, pour en détruire l'effet, aux souvenirs de la Commission nommée par l'Académie et publiés par l'un de ses membres, ainsi qu'au jugement du public qui s'intéresse à l'histoire de la science.

Lille. Imp. L. Danel.

Digitized by Google

Fig. 7.



Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Chem 3808.67
Etudes sur la sursaturation.
Cabot Science
003415165
3 2044 091 947 291

Digitized by Google